

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ імені В. І. ВЕРНАДСЬКОГО
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 12

Том 90 / Vol. 90

2024

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

- М. С. Слободяник, О. М. Бебкевич, Н. Ю. Струтинська**
ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ НІКЕЛЬ- ТА КАРБОНАТВМІСНИХ
КАЛЬЦІЙ-ФОСФАТІВ37
- К. В. Тереміленко, М. С. Слободяник, В. П. Чорній, В. В. Бойко, С. Г. Неділько**
КРИСТАЛОХІМІЧНИЙ ДИЗАЙН АКТИВОВАНИХ ЄВРОПІЄМ(III)
ЛЮМІНОФОРІВ ЗІ СТРУКТУРОЮ ШЕЄЛІТУ45
- В. О. Зозуля, М. С. Слободяник, Т. І. Ущипівська, К. В. Тереміленко**
СПІВІСНУВАННЯ ЦЕРІЮ(III)/(IV) В ФОСФАТНИХ ТА МОЛІБДАТНИХ
РОЗПЛАВАХ57

Contents

INORGANIC CHEMISTRY

- M. S. Slobodyanik, O.M. Bebkevich, N.Yu. Strutynska**
REGULARITIES OF NICKEL- AND CARBONATE- CONTAINING CALCIUM
PHOSPHATES FORMATION.37
- K.V. Terebilenko, M.S. Slobodyanik, V.P. Chornii, V.V. Boyko, S.G. Nedilko**
CRYSTAL CHEMICAL DESIGN OF ACTIVATED EUROPIUM(III) PHOSPHORS
WITH SCHEELITE STRUCTURE.45
- V.O. Zozuliia, M.S. Slobodyanik, T.I. Uschapivska, K.V. Terebilenko**
COEXISTENCE OF CERIUM(III)/(IV) IN PHOSPHATE AND MOLYBDATE MELTS.57

ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ НІКЕЛЬ- ТА КАРБОНАТ-ВМІСНИХ КАЛЬЦІЙ-ФОСФАТІВ

М. С. Слободяник, О. М. Бебкевич, Н. Ю. Струтинська*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601, Україна

*email: n.strutynska@knu.ua

Закономірності формування нікель- і карбонатвмісних кальцій-фосфатів досліджено у водному розчині системи $\text{Ca}^{2+} - \text{Ni}^{2+} - \text{PO}_4^{3-} - \text{CO}_3^{2-} - \text{NO}_3^-$ за мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+} : \text{Ni}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{CO}_3^{2-} = (10-x-y/2) : x : (6-y) : y$, (для значень $x = 0.05, 0.1, 0.5, 1.0$; $y = 0$ чи 0.5) за кімнатної температури з подальшим нагріванням їх до температури 600°C упродовж 2 годин. Встановлено умови формування біфазних кальцій-фосфатів (суміш фаз на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ та $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) і монофазних кальцій-фосфатів апатитового типу. Розміри кристалітів кальцій-фосфатів, що були синтезовані у системах без додавання карбонат-аніонів, знаходяться у межах 25–30 нм, а додавання карбонат-аніонів у вихідний розчин за мольного співвідношення $\text{PO}_4^{3-}/\text{CO}_3^{2-} = 11$ та підвищення вмісту катіонів нікелю (зростання значення x від 0.05 до 0.5) сприяють зменшенню розмірів частинок легованих гідроксиapatитів від 46 нм до 21 нм. Розраховані параметри комірок для кальцій-фосфатів апатитового типу, що належать до гексагональної сингонії, просторової групи $R\bar{6}_3/m$, знаходяться в межах значень: $a = 9.41\text{--}9.43\text{Å}$, $c = 6.88\text{--}6.89\text{Å}$ корелюють зі ступенем заміщення катіонів кальцію катіонами нікелю у катіонній підґратці та фосфату карбонатом у аніонній позиції для гідроксиapatитів. Для фаз на основі $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, що належать до тригональної сингонії, просторової групи $R\bar{3}c$ у складі біфазних кальцій-фосфатів, розраховані параметри комірок ($a = 10.36\text{Å}$, $c = 37.22\text{Å}$) є дещо меншими, ніж відповідні для $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, що вказує на легування катіонами нікелю обох типів фосфатів. Положення коливальних мод карбонатних груп у частотному діапазоні $1365\text{--}1460\text{ см}^{-1}$ підтверджує Б тип заміщення у аніонній підґратці кальцій-фосфату апатитового типу. Одержані результати можна використати у розробках каталізаторів на основі наночастинок модифікованих карбонатвмісних кальцій-фосфатів апатитового типу, що містять до 3 мас % катіонів нікелю.

Ключові слова: нікель, гідроксиapatит, біфазний кальцій фосфат, ІЧ-спектроскопія.

ВСТУП. Значний інтерес до кальцій-фосфатів апатитового типу ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), β -трикальцій-фосфату ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) та їхніх ізо- чи гетеровалентнозаміщених різної природи катіонами чи аніонами аналогів зумовлений можливістю їхнього використання як матриць для радіоактивних відходів чи токсичних металів, адсорбентів для видалення іонів важких металів (Cd^{2+} , Ni^{2+} та Pb^{2+}) [1–4], матеріалів із люмінесцентними властивостями [5–6], також як катализаторів, у тому числі і в реакціях перетворень органічних сполук [7–14]. Основними методами синтезу заміщених кальцій-фосфатів є твердофазна взаємодія, співосадження з водного розчину чи золь-гель-технологія. Застосування зазначених методів дозволяє одержувати матеріали у різних формах від наночастинок до керамік.

Метою цієї роботи було дослідження закономірностей формування нікель- та карбонатвмісних кальцій-фосфатів за мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+}:\text{Ni}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = (10-x-y/2) : x : (6-y) : y$, ($x = 0.05, 0.1, 0.5, 1.0$; $y = 0, 0.5$) у водних розчинах із подальшим нагріванням фосфатів до температури 600°C , з'ясування межі ізовалентного заміщення катіонів кальцію катіонами нікелю, у тому числі з одночасною модифікацією аніонної підґратки. Синтезовані фосфати аналізували методами рентгенівської дифракції на порошках та ІЧ-спектроскопії.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Синтез зразків. Закономірності формування нікельвмісних кальцій-фосфатів досліджено у системі $\text{Ca}^{2+}\text{-Ni}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-$ за мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+}:\text{Ni}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = (10-x) : x : (6-y) : y$, ($x = 0.05, 0.1, 0.5, 1.0$; $y = 0, 0.5$), використовуючи як ви-

хідні компоненти $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ («ч. д. а»), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ («ч. д. а»), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ («ч. д. а») та NH_4HCO_3 («ч. д. а»). Змішуванням розчинів, що містили розраховані кількості нітратів кальцію і нікелю з розчином фосфату амонію чи суміші фосфату і гідрокарбонату амонію одержували аморфний осад. Після інтенсивного перемішування впродовж 5 хв додавали 3 мл розчину амонію та ще перемішували 3 хв. Суміш випарювали досуха у фарфоровій чашці та нагрівали до 600°C за 2 год. Зразки ретельно перетирали та досліджували фізико-хімічними методами.

Методи дослідження. Фазовий склад зразків аналізували методом рентгенівської дифракції на порошках. Дифрактограми зареєстровано з використанням порошкового дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (у діапазоні $2\theta = 5.0\text{--}60.0^\circ$ зі швидкістю $1^\circ/\text{хв}$). Ідентифікацію фаз здійснено порівнянням експериментальних дифрактограм синтезованих зразків із даними з бази ICDD (The International Centre for Diffraction Data). Параметри елементарної комірки розраховано з використанням програми FullProf. Ефективний розмір частинок оцінено з використанням даних рентгенівської дифракції за формулою Дебая – Шеррера: $D = k\lambda/(\beta \cos\theta_{hkl})$, де k – коефіцієнт, що дорівнює 0.9, β – кутове розширення дифракційного максимуму (у радіанах), визначається як ширина максимуму на половині його висоти; θ_{hkl} – кутове положення дифракційного максимуму. Аніонний склад синтезованих зразків підтверджено методом ІЧ-спектроскопії з використанням спектрометра PerkinElmer Spectrum BX (частотний діапазон $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ для зразків, запресованих у таблетки з KBr).

Закономірності формування нікель- та карбонатвмісних кальцій-фосфатів досліджували за мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+}:\text{Ni}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = (10-x) : x : (6-y) : y$, ($x = 0.05, 0.1, 0.5, 1.0$), що передбачало реалізацію ізо-валентного заміщення $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ (до 10 мол% для $y = 0$) та комбінованого заміщення $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ (до 10 мол%) та $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ (до 9 мол% для $y = 0.5$) у структурі гідроксиапатиту $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Результати фазового аналізу для зразків, синтезованих без додавання карбонат-аніонів, виявили вплив кількості катіонів нікелю у вихідному розчині на фазовий склад продуктів відпалу за 600°C (Табл. 1 та Рис. 1). Встановлено, що у досліджуваних умовах формування кальцій-фосфатів можливим є заміщення катіонів кальцію катіонами нікелю до 5 мол% зі збереженням структури апатитового типу (Рис. 1 а-в), а підвищення вмісту нікелю, що передбачало реалізацію заміщення кальцію на 10 мол%, призводить до формування суміші фаз на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ та $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ у однаковому масовому співвідношенні (Рис. 1г).

Для систем $\text{Ca}^{2+}\text{-Ni}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-$ за тих же співвідношень катіонів кальцію і нікелю додавання карбонату у вихідний розчин за значення мольного співвідношення $\text{Ca}^{2+}:\text{Ni}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = (10-x) : x : (6-y) : y$, ($x = 0.05, 0.1, 0.5, 1.0$) впливу на фазовий склад продуктів взаємодії не виявлено (Рис. 2 а-в) за винятком зміни масового співвідношення фаз на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ та $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ з підвищенням вмісту фази апатитового типу до 75 мас% у складі зразка, синтезованого при $x = 1.0$ (Рис. 2). Одержані результати вказують на важливу роль карбонат-аніону у вихідному розчині у формуванні фази апатитового типу.

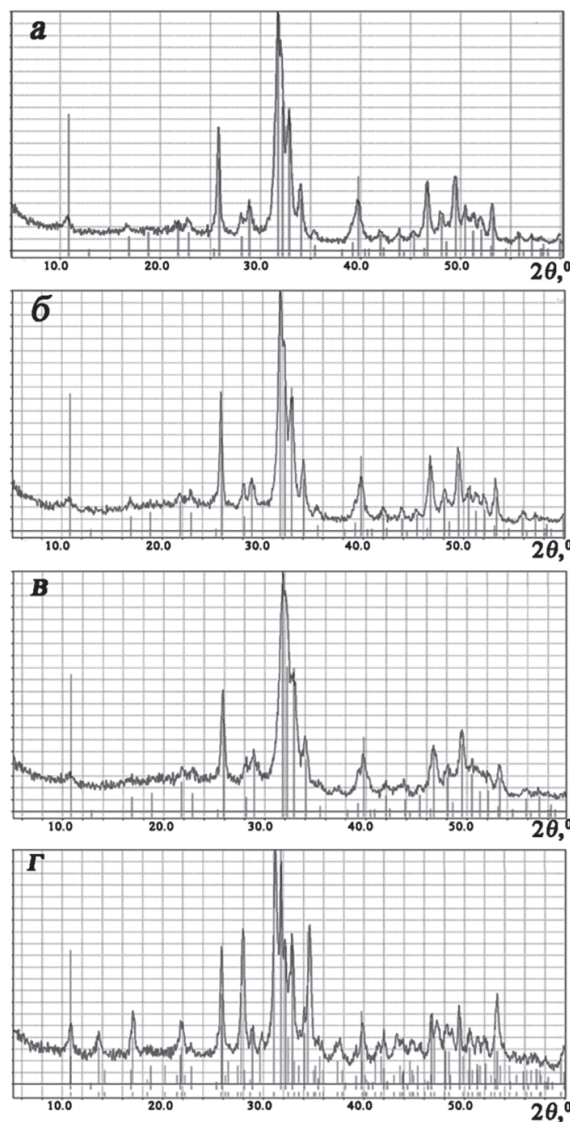


Рис. 1. Порошкові рентгенограми кальцій-фосфатів, синтезованих за мольних співвідношень: $\text{Ca}^{2+}:\text{Ni}^{2+}:\text{PO}_4^{3-} = (10-x) : x : 6$ ($x = 0.05$ (а), 0.1 (б), 0.5 (в), 1.0 (г)) та нагрітих до температури 600°C . Рефлекси фази $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (PDF2 # 01-089-6495) позначено червоним кольором, а фази $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF2 # 01-070-2065) – зеленим кольором.

Fig. 1. XRD patterns for obtained calcium phosphates at molar ratios: $\text{Ca}^{2+}:\text{Ni}^{2+}:\text{PO}_4^{3-} = (10-x) : x : 6$, ($x = 0.05$ (a), 0.1 (б), 0.5 (в), 1.0 (г)) and heated to temperature 600°C . Reflexes of phase $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (PDF2 # 01-089-6495) are marked with vertical red lines, while $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF2 # 01-070-2065) – vertical green lines.

Аналіз значень розрахованих параметрів комірок для синтезованих фосфатів, у тому числі і композиту (суміші фаз $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ та $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) та їхнє порівняння з відповідними для незаміщених фосфатів $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (гексагональна сингонія, просторова група $P6_3/m$: $a = 9.435(5) \text{ \AA}$, $c = 6.890(1) \text{ \AA}$) та $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

(тригональна сингонія, просторова група $R3c$: $a = 10.429(8) \text{ \AA}$, $c = 37.380(1) \text{ \AA}$), підтверджує реалізацію часткового заміщення кальцію меншим за розміром катіоном нікелю у обох структурах фосфатів (Табл. 1). Слід відмітити, що зменшення параметрів корелює зі збільшенням кількості катіонів нікелю у вихідному розчині (Табл. 1).

Табл. 1

Розраховані параметри елементарних комірок та розміри частинок кальцій-фосфатів, синтезованих у системі $\text{Ca}^{2+}\text{-Ni}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-$ за різних мольних співвідношень у вихідному розчині

Table 1.

Calculated lattice parameters and particles size for obtained calcium phosphates in the systems $\text{Ca}^{2+}\text{-Ni}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-$ at different molar ratios in an initial solution.

Мольне співвідношення $\text{Ca}^{2+}:\text{Ni}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-}$	Типи фаз	Параметри елементарної комірки		Розміри частинок
		$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	
9.95 : 0.05 : 6 : 0	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	9.436(1)	6.891(5)	29
9.9 : 0.1 : 6 : 0		9.428(7)	6.887(7)	30
9.5 : 0.5 : 6 : 0		9.422(7)	6.885(1)	25
9 : 1.0 : 6 : 0	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 +$	10.363(2)	37.225(2)	23
	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	9.415(2)	6.884(2)	29
9.7 : 0.05 : 5.5 : 0.5	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	9.432(1)	6.889(5)	46
9.65 : 0.1 : 5.5 : 0.5		9.425(3)	6.888(2)	34
9.25 : 0.5 : 5.5 : 0.5		9.418(1)	6.881(2)	21
8.75 : 1.0 : 5.5 : 0.5	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 +$	10.362(1)	37.222(1)	38
	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	9.411(1)	6.879(1)	35

Аналіз впливу співвідношень компонентів у вихідному розчині на розміри синтезованих частинок кальцій-фосфатів апатитового типу, розрахованих за формулою Дебая – Шеррера, виявив, що у випадку систем без додавання карбонату формуються частинки розмірами у діапазоні 25–30 нм. Однак при додаванні карбонату у вихідний розчин за мольного співвідношення $\text{PO}_4^{3-}/\text{CO}_3^{2-} = 11$ по мірі підвищення вмісту нікелю відмічено зменшення розміру частинок фази на основі гідроксиапатиту від 46 нм до 21 нм (Табл. 1.)

ІЧ-спектри усіх синтезованих зразків

наведено на Рис. 3. Присутні коливальні моди фосфатних тетраєдрів у частотних діапазонах $548\text{--}635 \text{ cm}^{-1}$ (ν_4) і $995\text{--}1140 \text{ cm}^{-1}$ (ν_1 і ν_3) та ОН-групи при 3580 і 600 cm^{-1} у структурі апатитового типу (Рис. 3). Широку смугу у частотній області $3220\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$ відносять до коливань адсорбованої води. Положення коливальних мод у частотних областях $1365\text{--}1490 \text{ cm}^{-1}$ (ν_3) і $880\text{--}895 \text{ cm}^{-1}$ (ν_2) для зразків, синтезованих у розчинах із додаванням карбонат-аніону (Рис. 3б) підтверджує реалізацію часткового заміщення фосфат-аніонів карбонатними групами (Б-тип) у структурі гідроксиапатиту.

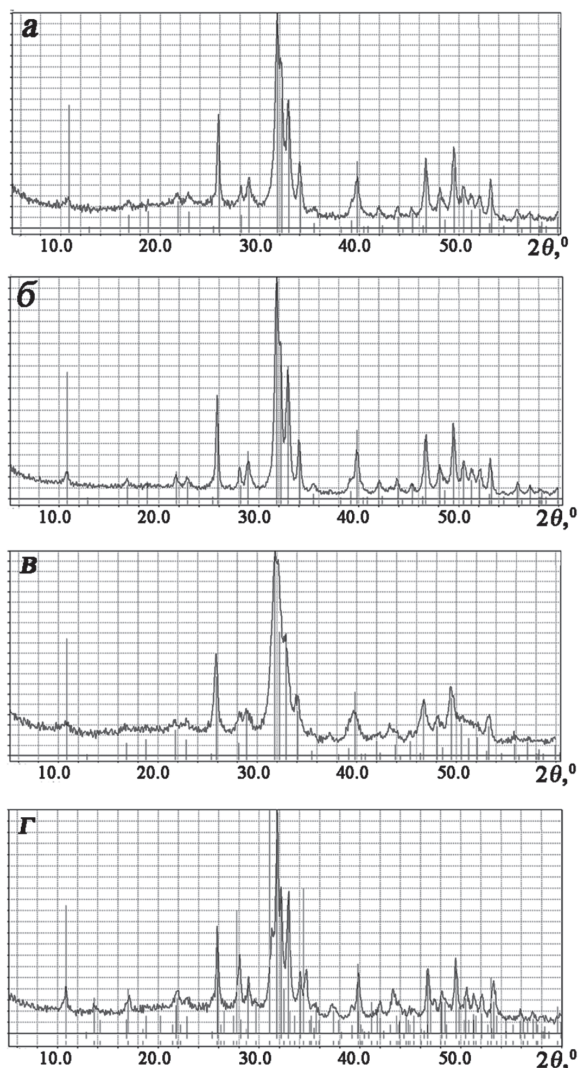


Рис. 2. Порошкові рентгенограми кальцій-фосфатів, синтезованих за мольних співвідношень: $\text{Ca}^{2+}:\text{Ni}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = (9.75-x) : x : 5.5 : 0.5$, ($x = 0.05$ (а), 0.1 (б), 0.5 (в), 1.0 (г)) та нагрітих до температури 600 °С. Рефлекси фази $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (PDF2 # 01-089-6495) позначено червоним кольором, а фази $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF2 # 01-070-2065) – зеленим кольором.

Fig. 2. XRD patterns for calcium phosphates obtained at molar ratios: $\text{Ca}^{2+}:\text{Ni}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = (9.75-x) : x : 5.5 : 0.5$, ($x = 0.05$ (a), 0.1 (б), 0.5 (в), 1.0 (г)) and heated to temperature 600°C. Reflexes of phase $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (PDF2 # 01-089-6495) are marked with vertical red lines, while $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF2 # 01-070-2065) – vertical green lines.

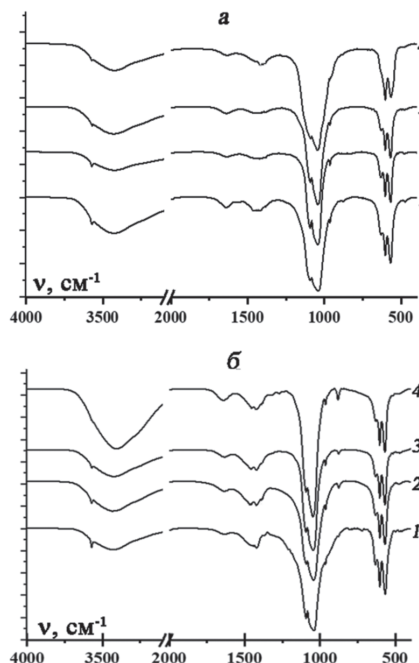


Рис. 3. ІЧ-спектри кальцій-фосфатів, синтезованих за мольних співвідношень: $\text{Ca}^{2+}:\text{Ni}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = (10-x-y/2) : x : (6-y) : y$, ($x = 0.05$ (крива 1), 0.1 (крива 2), 0.5 (крива 3), 1.0 (крива 4)), $y = 0$ (а), 0.5 (б), нагрітих до температури 600 °С

Fig. 3. FTIR spectra for calcium phosphates obtained at molar ratios: $\text{Ca}^{2+}:\text{Ni}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = (10-x-y/2) : x : (6-y) : y$, ($x = 0.05$ (curve 1), 0.1 (curve 2), 0.5 (curve 3), 1.0 (curve 4), $y = 0$ (a), 0.5 (б) and heated to temperature 600 °C.

ВИСНОВКИ. Досліджено закономірності формування нікель- та карбонатвмісних кальцій-фосфатів у водних розчинах із подальшим відпалом фосфатів заданого хімічного складу за температури 600°C та встановлено можливості реалізації ізовалентного заміщення до 5 мол% катіонів кальцію катіонами нікелю, у тому числі і з одночасним гетеровалентним заміщенням фосфату карбонат-аніоном у структурі гідроксиапатиту. Підвищення вмісту катіонів нікелю у вихідному розчині сприяє

формуванню біфазних кальцій-фосфатів (суміші фаз на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ і $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в однакових масових співвідношеннях), а додавання карбонату у співвідношенні $\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = 11 : 1$ сприяє збільшенню вмісту фази на основі гідроксиapatиту $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ до 75 мас%. Менші значення параметрів комірки для синтезованих кальцій-фосфатів порівняно з вихідними фазами підтверджують реалізацію часткового заміщення атомів у катіонній підґратці. Додавання карбонату у вихідний розчин та підвищення вмісту катіонів нікелю сприяють формуванню частинок меншого

розміру у межах від 45 до 20 нм. Реалізацію Б-типу ($\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$) заміщення у структурі гідроксиapatиту підтверджує положення коливальних мод карбонатних груп у ІЧ-спектрах синтезованих фосфатів. Одержані результати в подальшому можуть бути корисними у розробках каталізаторів на основі наночастинок нікель та карбонатвмісних кальцій-фосфатів апатитового типу чи біфазних кальцій-фосфатів.



Роботу виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України (проект № 0122U001959).

REGULARITIES OF NICKEL- AND CARBONATE-CONTAINING CALCIUM PHOSPHATES FORMATION.

*M. S. Slobodyanik, O.M. Bebkevich,
N.Yu. Strutynska**

*Taras Shevchenko National University of Kyiv,
Volodymyrska Str. 64/13, 01601, Kyiv, Ukraine
e-mail: n.strutynska@knu.ua*

The regularities of nickel- and carbonate-containing calcium phosphates formation were investigated in an aqueous solution of the system $\text{Ca}^{2+} - \text{Ni}^{2+} - \text{PO}_4^{3-} - \text{CO}_3^{2-} - \text{NO}_3^-$ at the molar ratios $\text{Ca}^{2+} : \text{Ni}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{CO}_3^{2-} = (10-x-y)/2 : x : (6-y) : y$, (for the values of $x = 0.05, 0.1, 0.5, 1.0$; $y = 0$ or 0.5) at room temperature with their subsequent heating to a temperature of 600 °C for 2 hours. The conditions for the formation of biphasic calcium phosphates (a mixture of phases based on $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ and $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) as well as monophasic apatite-re-

lated calcium phosphates were established. The crystallite sizes of calcium phosphate synthesized in systems without the addition of carbonate anions are within 25–30 nm, while the addition of carbonate anions to the initial solution at a molar ratio of $\text{PO}_4^{3-}/\text{CO}_3^{2-} = 11$ and an increase in the content of nickel cations (an increasing of value of x from 0.05 to 0.5) led to a decrease in the particle size of doped hydroxyapatites from 46 nm to 21 nm. The calculated lattice parameters for apatite-type calcium phosphates which belong to the hexagonal system, space group $P6_3/m$, are within the values: $a = 9.41\text{--}9.43\text{Å}$, $c = 6.88\text{--}6.89\text{Å}$ correlate with the degree of substitution of calcium cations by nickel cations in the cationic sublattice and phosphate by carbonate in the anionic position for hydroxyapatites. For phases based on $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (trigonal system, space group $R3c$) in the composition of biphasic calcium phosphates, the calculated lattice parameters ($a = 10.36\text{Å}$, $c = 37.22\text{Å}$) are some smaller than those corresponding to $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, that indicates the doping of both types of phos-

phates with nickel cations. The position of the vibrational modes of carbonate groups in the frequency range 1365–1460 cm^{-1} confirms the B type of substitution in the anionic sublattice of apatite-type calcium phosphate. The obtained results can be used in the development of catalysts based on nanoparticles of modified with carbonate-anions apatite-related calcium phosphates, which contain up to 3 wt% nickel cations.

Keywords: nickel, hydroxyapatite, biphasic calcium phosphate, FTIR spectroscopy.

ЛІТЕРАТУРА

1. George S., Mehta D., Saharan V. K. Application of hydroxyapatite and its modified forms as adsorbents for water defluoridation: an insight into process synthesis. *Rev Chem Eng.* 2020. **36(3)**. P. 369.
DOI: 10.1515/revce-2017-0101
2. Mobasherpour I., Salahi E., Pazouki M. Comparative of the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} by nano crystallite hydroxyapatite from aqueous solutions: Adsorption isotherm study. *Arab. J. Chem.* 2012. **5**. P. 439.
DOI: 10.1016/j.arabjc.2010.12.022.
3. Avram A., Frentiu T., Horovitz O., Mocanu A., Goga F., Tomoaia-Cotișel M. Hydroxyapatite for removal of heavy metals from wastewater. *Studia Univ. Babeș-Bolyai Chem.* 2017. **62**. P. 93.
DOI:10.24193/subbchem.2017.4.08
4. Jaffar F. H., Dzarfan Othman M.H., Jannah I. N., Puteh M. H., Kurniawan T. A., Abu Bakar S., Abdullah H. Hydroxyapatite-based materials for adsorption, and adsorptive membrane process for heavy metal removal from wastewater: Recent progress, bottleneck and opportunities. *J. Taiwan Inst. Chem. En.* 2024. **164**. P. 105668.
DOI:10.1016/j.jtice.2024.105668.
5. Chand S., Mehra R., Chopra V. Recent advancements in calcium based phosphate materials for luminescence applications. *J. Lumin.* 2022. **252**. P. 119383.
DOI:10.1016/j.jlumin.2022.119383.
6. Anil, Kumar B., Barwar A., Barbar S. K. Structural, optical and photoluminescence characteristics of apatite type lanthanide silicates. *J. Molec. Str.* 2024. **1312(1)**. P. 138607.
DOI:10.1016/j.molstruc.2024.138607.
7. Gruselle M., Tönsuaadu K., Gredin P., Len C. Apatites based catalysts: A tentative classification. *Molecular Catal.* 2022. **519**. P. 112146.
DOI: 10.1016/j.mcat.2022.112146
8. Fihri A., Len C., Varma R., Solgy A. Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis. *Coord Chem Rev.* 2017. **347**. P. 48.
DOI: 10.1016/j.ccr.2017.06.009
9. Gruselle M. Apatites: A new family of catalysts in organic synthesis, *J. Organomet. Chem.* 2015. **793**. P. 93.
DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.01.018.
10. Sebti S., Tahir R., Nazih R., Saber A., Boulaajaj S. Hydroxyapatite as a new solid support for the Knoevenagel reaction in heterogeneous media without solvent. *Applied Catalysis A.* 2002. **228**. P. 155.
DOI:10.1016/S0926-860X(01)00961-9
11. Rhihil A., Aichi Y., Zahouily M., Sebti S., El Guendouzi M. Apatite phosphate doped by cobalt as high efficient catalyst of multi-component synthesis of therapeutic spiroimidazole compound. *Nat. Prod. Bioprospect.* 2022. **12**. P. 35.
DOI:10.1007/s13659-022-00359-8
12. Kandori K., Yamaguchi Y., Wakamura M. Photodecomposition of surfactants using Ti(IV)-doped calcium hydroxyapatite particles. *Colloid Polym Sci.* 2017. **295**. P. 1079.
DOI:10.1007/s00396-017-4096-7
13. Reddy M. P., Venugopal A., Subrahmanyam M. Hydroxyapatite photocatalytic degradation of calmagite (an azo dye) in aqueous suspension. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007. **69(3–4)**. P. 164.
DOI:10.1016/j.apcatb.2006.07.003
14. Rocha R. L. P., Honorio L. M. C., Bezerra R. D.

D. S., Trigueiro P., Duarte T. M., Fonseca M. G., Silva-Filho E. C., Osajima J. A. Light-Activated Hydroxyapatite Photocatalysts: New Environmentally-Friendly Materials to Mitigate Pollutants. *Minerals*. 2022. **12**(5). P. 525. DOI:10.3390/min12050525

REFERENCES

- George S., Mehta D., Saharan V. K. Application of hydroxyapatite and its modified forms as adsorbents for water defluoridation: an insight into process synthesis. *Rev Chem Eng*. 2020. **36**(3): 369. DOI: 10.1515/revce-2017-0101
- Mobasherpour I., Salahi E., Pazouki M. Comparative of the removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ by nano crystallite hydroxyapatite from aqueous solutions: Adsorption isotherm study. *Arab. J. Chem*. 2012. **5**: 439. DOI: 10.1016/j.arabjc.2010.12.022.
- Avram A., Frentiu T., Horovitz O., Mocanu A., Goga F., Tomoaia-Cotișel M. Hydroxyapatite for removal of heavy metals from wastewater. *Studia Univ. Babeș-Bolyai Chem*. 2017. **62**. 93. DOI:10.24193/subbchem.2017.4.08
- Jaffar F. H., Dzarfan Othman M.H., Jannah I. N., Puteh M. H., Kurniawan T. A., Abu Bakar S., Abdullah H. Hydroxyapatite-based materials for adsorption, and adsorptive membrane process for heavy metal removal from wastewater: Recent progress, bottleneck and opportunities. *J. Taiwan Inst. Chem. En*. 2024. **164**. 105668. DOI:10.1016/j.jtice.2024.105668.
- Chand S., Mehra R., Chopra V. Recent advancements in calcium based phosphate materials for luminescence applications. *J. Lumin*. 2022. **252**:119383. DOI:10.1016/j.jlumin.2022.119383.
- Anil, Kumar B., Barwar A., Barbar S. K. Structural, optical and photoluminescence characteristics of apatite type lanthanide silicates. *J. Molec.r Str*. 2024. **1312**(1). 138607. DOI:10.1016/j.molstruc.2024.138607.
- Gruselle M., Tönsuaadu K., Gredin P., Len C. Apatites based catalysts: A tentative classification. *Molecular Catal*. 2022. 519: 112146. DOI: 10.1016/j.mcat.2022.112146
- Fihri A., Len C., Varma R., Solgy A. Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis. *Coord Chem Rev*. 2017. **347**: 48. DOI: 10.1016/j.ccr.2017.06.009
- Gruselle M. Apatites: A new family of catalysts in organic synthesis, *J.Organomet. Chem*. 2015. **793**: 93. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.01.018.
- Sebti S., Tahir R., Nazih R., Saber A., Boulaajaj S. Hydroxyapatite as a new solid support for the Knoevenagel reaction in heterogeneous media without solvent. *Applied Catalysis A*. 2002. **228**: 155. DOI:10.1016/S0926-860X(01)00961-9
- Rhihil A., Aichi Y., Zahouily M., Sebti S., El Guedouzi M. Apatite phosphate doped by cobalt as high efficient catalyst of multi-component synthesis of therapeutic spiropyrimidine compound. *Nat. Prod. Bioprospect*. 2022. **12**: 35. DOI:10.1007/s13659-022-00359-8
- Kandori K., Yamaguchi Y., Wakamura M. Photodecomposition of surfactants using Ti(IV)-doped calcium hydroxyapatite particles. *Colloid Polym Sci*. 2017. **295**: 1079. DOI:10.1007/s00396-017-4096-7
- Reddy M. P., Venugopal A., Subrahmanyam M. Hydroxyapatite photocatalytic degradation of calmagite (an azo dye) in aqueous suspension. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007. **69**(3–4): 164. DOI:10.1016/j.apcatb.2006.07.003
- Rocha R. L. P., Honorio L. M. C., Bezerra R. D. D. S., Trigueiro P., Duarte T. M., Fonseca M. G., Silva-Filho E. C., Osajima J. A. Light-Activated Hydroxyapatite Photocatalysts: New Environmentally-Friendly Materials to Mitigate Pollutants. *Minerals*. 2022. **12**(5): 525. DOI:10.3390/min12050525

Стаття надійшла 20.09.2024.

КРИСТАЛОХІМІЧНИЙ ДИЗАЙН АКТИВОВАНИХ ЄВРОПІЄМ(III) ЛЮМІНОФОРІВ ЗІ СТРУКТУРОЮ ШЕЄЛІТУ

К. В. Тереміленко¹, М. С. Слободяник¹, В. П. Чорній^{1,2}, В. В. Бойко², С. Г. Неділько¹

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601, Україна;

²Національний університет біоресурсів і природокористування України,
вул. Героїв Оборони, 15, Київ 03041, Україна

*e-mail: kterebilenko@gmail.com

Вперше систематично проаналізовано зв'язок між особливостями кристалічної будови та люмінесцентними властивостями низки молібдатів, ванадатів та змішаних ванадато-молібдатів зі структурою шеєліту. Методом твердофазної взаємодії отримано CaMoO_4 , $\text{KVi}(\text{MoO}_4)_2$ та ViVO_4 , а також тверді розчини $\text{K}_{0,45}\text{Vi}_{0,55}\text{Mo}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_4$, $\text{Ca}_{0,1}\text{Vi}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_4$, $\text{Vi}_{0,98}\text{V}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_4$, леговані 0,1 % мол. Eu^{3+} . Ступінь деформації координаційного оточення молібдатних, ванадатних та змішаних ванадато-молібдатних тетраедрів у досліджених структурах розраховано на основі даних рентгеноструктурного аналізу за допомогою програми *Sharc 2.0* методом безперервної міри форми. Показано, що гетеровалентне заміщення в межах аніонної та катіонної підґратки є одним із ключових способів зміни не тільки локальної структури каркасу шеєліту, але й фактором впливу на люмінесцентні властивості оксидних люмінофорів. При цьому особливого значення набувають локальні зміни не тільки в першій координаційній сфері люмінесцентного йона, але й у другій, яка включає змішані тетраедричні аніони $(\text{Mo}/\text{V})\text{O}_4$. Ця закономірність може бути основою контрольованого впливу на співвідношення інтенсивності ліній люмінесценції (координат кольору) та на підвищення ефективності свічення оксидних кристалофосфорів.

Ключові слова: шеєліт, європій, молібдат, люмінесценція, твердофазна взаємодія.

ВСТУП. Синтез та дослідження фізико-хімічних властивостей новітніх оптичних матеріалів є важливим напрямком сучасної неорганічної хімії та матеріалознавства. Значний інтерес до таких речовин зумовлений різноманіттям їхніх поточних та перспективних напрямків за-

стосувань, серед яких світлодіоди білого випромінювання [1], фіто-світлодіоди [2], люмінесцентні термометри [3], біомаркери [4] тощо. Відомо, що оптичні властивості кристалів визначаються насамперед їхнім хімічним складом та архітектурою каркасу. Це дозволяє здійснювати кристалохімічний

дизайн матеріалів на основі закономірностей ізо- та гетеровалентного заміщення катіонів та аніонів у межах певних каркасів. Наприклад, створення ефективного люмінесцентного матеріалу, як правило, передбачає внесення до кристалічної структури певної кількості іонів-активаторів, якими є йони рідкісноземельних або перехідних елементів. При цьому високий вміст цих йонів не завжди є оптимальним, адже може мати місце концентраційне гасіння люмінесценції. Тому здебільшого здійснюють легування кристала-матриці, під час якого йони-активатори займають місце певного катіона за ізовалентною або гетеровалентною схемою заміщення. В обох випадках може відбуватися трансформація кристалічної структури та зміна фізичних властивостей матеріалу як на рівні локальних фрагментів, так і на рівні всієї кристалічної архітектури.

Процедуру кристалохімічного дизайну зручно застосовувати, коли є набір споріднених матеріалів, для яких у процесі легування не відбувається суттєвих змін кристалічної структури. До таких матеріалів можна віднести кристали зі структурою шееліту – CaWO_4 . Серед них є представники трьох класів оксидів – молібдатів, вольфраматів та ванадатів.

Синтез та дослідження такого типу оксидів склали значну частку наукових робіт на кафедрі неорганічної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка за останні два десятиріччя. Зокрема, нещодавно стало відомо, що високі значення квантового виходу люмінесценції було досягнуто для CaGdSbWO_8 [5], тетрагональних $\text{LiCaLa}(\text{MoO}_4)_3:\text{Sm}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ [2], $\text{BaBiEu}(\text{MoO}_4)_4$

[6] та $\text{NaEu}_{0,92}\text{Sm}_{0,08}(\text{MoO}_4)_2$ [7], для яких спільною рисою є контрольоване заміщення в катіонній позиції тетрагонального каркасу шееліту. Тверді розчини $\text{LiCaGd}(\text{WO}_4)_3:x\text{Eu}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 1,0$) демонструють значення абсолютних квантових виходів до 89 % при збудженні у ближньому ультрафіолетовому діапазоні чіпом InGaN для виготовлення білих світлодіодів [8]. Варто зазначити, що заміщення можна робити не лише у катіонній (Ca або Bi на рідкісноземельні), але й в аніонній підґратках цих матеріалів (Mo/W на V і навпаки). Наприклад, у твердих розчинах $\text{Bi}_{1-x/3}\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ ($x=0,05, 0,10, 0,20$) за всіх досліджених концентрацій молібдену структура залишалася шеелітоподібною, незважаючи на пониження симетрії до моноклінної при зменшенні концентрації молібдену [9–11]. Таким чином, керована модифікація катіонної та аніонної підґратки каркасу є визначальним важелем впливу на симетрію отриманого каркасу, а отже, і люмінесцентних властивостей отриманих люмінофорів.

У цій роботі ми вперше системно аналізуємо зв'язок між особливостями кристалічної будови та люмінесцентними властивостями низки оксидів зі структурою шееліту. З цією метою було синтезовано та досліджено полікристали CaMoO_4 , $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$ та BiVO_4 , а також тверді розчини $\text{K}_{0,45}\text{Bi}_{0,55}\text{Mo}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_4$, $\text{Ca}_{0,1}\text{Bi}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_4$, $\text{Bi}_{0,98}\text{V}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_4$. Оскільки власна люмінесценція зазначених матриць за кімнатної температури є досить слабкою, то їх було леговано європієм(III). Особливості енергетичної структури рівнів іонів Eu^{3+} дозволяють використовувати їх як люмінесцентні зонди кристалічної структури.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Тверді розчини зі структурою шееліту було одержано твердофазною взаємодією. При здійсненні взаємодії як компоненти використовували оксиди MoO_3 (ч. д. а.), Mn_2O_3 (ч. д. а.), WO_3 (ч. д. а.), V_2O_5 (ч. д. а.), Eu_2O_3 (99,99 %), Bi_2O_3 (х. ч.) карбонати марки х. ч. (K_2CO_3 , Na_2CO_3 , CaCO_3). Розраховані кількості вихідних компонентів ретельно перетирали у агатовій ступці до однорідної суміші з краплею спирту, перенесли в корундовий тигель та поступово нагрівали до температури 450°C зі швидкістю $50^\circ/\text{год}$ з метою поступового видалення летких продуктів взаємодії. Як правило, цей етап

спікання тривав до 4 год., далі реакційну суміш перетирали за присутності краплі спирту та знову послідовно проводити процедуру спікання з кроком у 50°C із проміжною перешихтовкою на кожному етапі. Сумарний час синтезу для твердих розчинів визначали особливостями взаємодії в системі (Таблиця 1). Контроль за перебігом взаємодії проводили за ІЧ-спектрами – до зникнення смуг, що відповідають коливанням карбонатної групи. Задля мінімізації впливу активатора на структуру матриці було вибрано досить малу концентрацію домішки європію(III) – 0,1 мол. %.

Табл. 1

Склад, умови синтезу (реагенти, температура остаточного спікання – T, час спікання – t) сполук зі структурою шееліту та параметри їхніх елементарних комірок

Table 1.

Composition, synthesis conditions (reagents, final sintering temperature – T, sintering time – t) of scheelite-structured compounds and their unit cell parameters.

Склад твердих розчинів	Реагенти	T, °C	t, год.	Просторова група	Параметри комірки
CaMoO_4	CaCO_3 , Eu_2O_3 , MoO_3	850	12	$I4_1/a$ (№ 88)	$a=5,224 \text{ \AA}$; $c=11,429 \text{ \AA}$
$\text{Ca}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{MoO}_4$	CaCO_3 , Eu_2O_3 , Mn_2O_3 , MoO_3	850	12	$I4_1/a$ (№ 88)	$a=5,217 \text{ \AA}$; $c=11,409 \text{ \AA}$
$\text{Ca}_{0,1}\text{Bi}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_4$	CaCO_3 , Eu_2O_3 , MoO_3 , V_2O_5	850	12	$I4_1$ (№ 80)	$a = 5,152 \text{ \AA}$; $c = 11,633 \text{ \AA}$
$\text{Bi}_{0,98}\text{V}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_4$	Bi_2O_3 , Eu_2O_3 , MoO_3 , V_2O_5	600	8	$I4_1/a$ (№ 88)	$a = 5,115 \text{ \AA}$; $b = 11,702 \text{ \AA}$; $c = 5,188 \text{ \AA}$; $\beta = 90,24^\circ$
BiVO_4	Bi_2O_3 , Eu_2O_3 , V_2O_5	750	10	$I2/b$ (№ 15)	$a = 5,193 \text{ \AA}$; $b = 5,090 \text{ \AA}$; $c = 11,697 \text{ \AA}$; $\gamma = 90,39^\circ$
$\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$	K_2MoO_4 , Eu_2O_3 , MoO_3 , Bi_2O_3	600	4	$I2/a$ (№ 15)	$a = 5,302 \text{ \AA}$; $b = 11,898 \text{ \AA}$; $c = 5,549 \text{ \AA}$; $\beta = 91,18^\circ$
		650	8		

Дифрактограми було записано за допомогою автоматичного порошкового дифрактометра Shimadzu XRD 6000 у режимі відбиття від плоских зразків (CuK α - випромінювання з $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$; метод 2θ безперервного сканування зі швидкістю $1,2^\circ 2\theta$ на хвилину; діапазон кутів 2θ від $5,0$ до $65,0^\circ$; графітовий монохроматор перед детектором. Спектри фотолюмінесценції було записано з використанням подвійного моно-

хроматора «ДФС-12» із фотоелектричним помножувачем «ФЕУ-100». Як джерело збудження використовували лазер із діодною накачкою ($\lambda_{\text{випр.}} = 473 \text{ нм}$).

Ідеалізовану формулу структурного типу можна представити як ABO_4 , де в позиції A може знаходитися полівалентний катіон у восьмикоординатійному оточенні AO_8 , а BO_4 – один або декілька типів тетраедричних аніонів (рис.1).

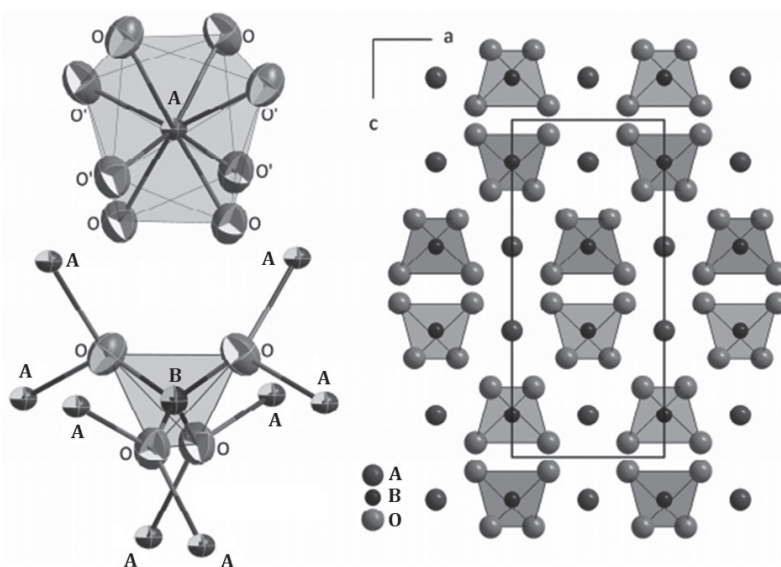


Рис. 1. Фрагменти кристалічного каркасу шеєліту у випадку складнооксидних сполук із тривалентними елементами
Fig. 1. Fragments of the scheelite crystal framework in complex oxide compounds with trivalent metals.

Оптимізацію кристалічної структури ABO_4 здійснюють завдяки керованому заміщенню за принципами ізо- та гетероделеного заміщення по катіонних та аніонних позиціях каркасу. В основі тривимірного мотиву лежать антипризми AO_8 , зв'язані між собою вершинами та ребрами таким чином, що кожен такий поліедр має спільні контакти з чотирма сусідніми (рис. 1). Для структури характерний шаховий характер

розміщення поліедрів AO_8 та BO_4 в межах кристалографічних площин уздовж осі c .

У результаті взаємного розміщення таких шарів у площині ab виникає диференціація катіонного оточення, а міжплощинні відстані можна змінити шляхом підбору відповідного тетраедра [10]. Такий принцип побудови кристалічного мотиву дозволяє в межах першого координаційного оточення впливати на відстані між сусідніми

центрами люмінесценції, що знаходяться в AO_8 -поліедрах, шляхом підбору розміру BO_4 . Крім того, повне або часткове заміщення катіонів або аніонів у таких каркасах призводить до зміни їхньої симетрії зі збереженням принципів організації структури шеелітового типу.

Ступінь деформації координаційного оточення молібдатних, ванадатних та змішаних ванадато-молібдатних тетраедрів було розраховано на основі даних рентгеноструктурного аналізу за допомогою програми Shape 2.0 методом безперервного вимірювання форми (Continuous Shape Measure) [12]. Міру деформації координаційного поліедра позначають S і розраховують як ступінь

відхилення центрального атома від геометричного центра ідеального багатогранника [13]. Відповідно, випадок $S = 0$ вказує на положення атома в центрі ідеального поліедра, а що більшим є значення параметра S , то вищим є ступінь деформації відповідного кисневого поліедра. Для координаційних поліедрів AO_8 у досліджених похідних родини шееліту встановлено, що мінімальні відхилення відповідають трикутному додекаедру (triangulardodecahedron, TDD-8). Було також розраховано ступінь спотворення молекулярних аніонів $(V/Mo)O_4$ порівняно з ідеальним тетраедром (T-4 згідно класифікації IUPAC). Розраховані значення параметра S наведено у Таблиці 2.

Табл. 2

Взаємозв'язок між будовою та люмінесцентними властивостями похідних шееліту

Table 2.

Correlation between the structure and luminescent properties of scheelite derivatives.

Сполука	AO_8	$S(TDD-8)^*$	BO_4	$S(T-4)^*$	R
$CaMoO_4$	CaO_8 (S_4)	0,332	MoO_4 (S_4)	0,163	10,31
$Ca_{0,9}Mn_{0,1}MoO_4$	$(Ca/Mn)O_8$ (S_4)	0,298	MoO_4 (S_4)	0,261	12,04
$Ca_{0,1}Bi_{0,9}Mo_{0,1}V_{0,9}O_4$	$(Ca/Bi)O_8$ (C_2)	0,228	$(Mo/V)O_4$ (C_2)	0,382	5,97
$Bi_{0,98}V_{0,9}Mo_{0,1}O_4$	BiO_8 (C_2)	0,260	$(Mo/V)O_4$ (C_2)	0,394	4,66
$BiVO_4$	BiO_8 (C_2)	0,340	VO_4 (C_2)	0,382	5,03
$KBi(MoO_4)_2$	$(K/Bi)O_8$ (C_2)	0,481	MoO_4 (C_2)	0,148	6,98

* – значення відхилення від ідеального тетраедра розраховано в програмі Shape 2.0.

Параметр S для катіонів у твердих розчинах $Ca_{0,9}Mn_{0,1}MoO_4$, $Ca_{0,1}Bi_{0,9}Mo_{0,1}V_{0,9}O_4$ та $Bi_{0,98}V_{0,9}Mo_{0,1}O_4$ є меншим, ніж для цих же катіонів у сполуках $CaMoO_4$ та $BiVO_4$, що

є досить неочікуваним результатом. Найбільше ж значення S маємо для $KBi(MoO_4)_2$, в якому катіони K^+ та Bi^{3+} займають еквівалентні позиції. Водночас для молекулярних

аніонів MoO_4^{2-} та VO_4^{3-} параметр S набуває менших значень у системах $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$ та CaMoO_4 . Можемо припустити, що в процесі заміщення Ca на Bi та Mo на V задля компенсації різниці в йонних радіусах та зарядах виникатимуть вакансії як у позиціях Оксигену, так і в позиціях Кальцію/Бісмуту. Це призводить до пониження загальної симетрії структури від $I 4_1/a$ до $I 4/a$ і далі до $I 2/a$. Однак мотив досліджених систем залишається шеелітоподібним, а точкова симетрія певних позицій в кристалічній ґратці навіть підвищується. Подальший аналіз проведемо, виходячи з даних спектроскопії, а саме особливостей люмінесценції іонів Eu^{3+} у цих сполуках.

На рис. 2, для прикладу, наведено спектри збудження фотолюмінесценції іонів Eu^{3+} у CaMoO_4 та $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$. Для молібдату кальцію спостерігаємо широку смугу при $\lambda < 345$ нм, яка відповідає поглинанню світла молекулярними аніонами MoO_4^{2-} . Відомо, що CaMoO_4 виявляє інтенсивну широкосмугову люмінесценцію в області 400–700 нм (максимум при 520 нм) за кімнатної температури навіть за відсутності домішок [14]. Тому смуга в спектрі збудження $\text{CaMoO}_4 : 0,1\% \text{Eu}$ з максимумом на 300 нм пов'язана як зі збудженням люмінесценції матриці – молібдату кальцію, так і зі збудженням іонів Eu^{3+} . Однак таку смугу за кімнатної температури не спостерігаємо для $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2 : 0,1\% \text{Eu}$. Водночас в області $\lambda > 350$ нм для обох сполук бачимо сукупність вузьких смуг, які пов'язані з поглинальними переходами з основного рівня ${}^7\text{F}_0$ на збуджені рівні іонів Eu^{3+} . Серед них найбільш цікавим є перехід ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, зміна $\Delta J = \pm 2$ якого задовольняє умову для надчутливих переходів [15]. Інтенсивність

смуг таких переходів залежить від найближчого оточення йона сильніше, ніж для смуг інших переходів. Зважаючи на мету цієї роботи, збудження в області переходу ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ в йонах Eu^{3+} було обрано для запису спектрів фотолюмінесценції сполук зі структурою шееліту.

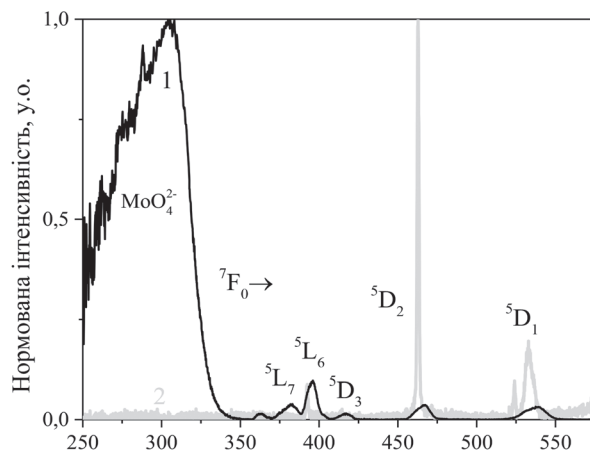


Рис. 2. Спектри збудження фотолюмінесценції іонів Eu^{3+} в CaMoO_4 (1) та $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$ при реєстрації на 615 нм, $T = 300$ К

Fig. 2. Photoluminescence excitation spectra of Eu^{3+} ions in CaMoO_4 (1) and $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$ recorded at 615 nm, $T = 300$ K.

Спектри фотолюмінесценції полікристалічних похідних шееліту, які було леговано 0,1 % Eu , наведено на рис. 3. Зауважимо, що при збудженні на 473 нм власну люмінесценцію матриць не спостерігали. Спектри люмінесценції всіх досліджених сполук є досить подібними з домінуванням смуг випромінювального надчутливого переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Смуги інших переходів ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 1, 3, 4$) хоча й спостерігають, але їхня інтегральна інтенсивність є досить невеликою. Можна зробити висновок, що йони Eu^{3+} займають катіонні позиції з пониженою симетрією або при гетеровалентному

заміщенні (наприклад, Ca^{2+} на Eu^{3+}) відбувається пониження симетрії позиції шляхом утворення дефектів. Ці дефекти вини-

катимуть внаслідок відмінностей у радіусах катіонів та активатора або за рахунок компенсації заряду.

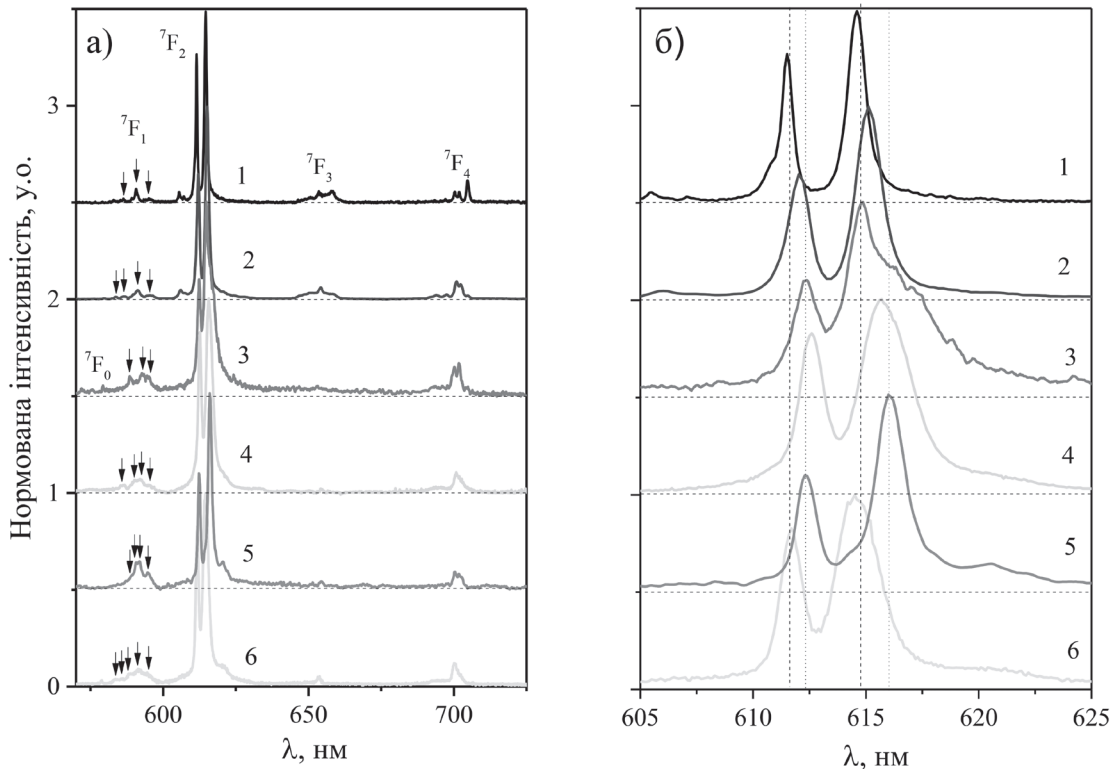


Рис. 3. а) Спектри фотолюмінесценції легованих 0,1 % Eu^{3+} полікристалічних: CaMoO_4 (1), $\text{Ca}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{MoO}_4$ (2), $\text{Ca}_{0,1}\text{Bi}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_4$ (3), $\text{Bi}_{0,93}\text{V}_{0,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_4$ (4), BiVO_4 (5) та $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$ (6), одержані при $\lambda_{\text{exc}} = 473$ нм та $T = 300$ К; б) детальний вигляд ділянки спектрів цих зразків в області переходів ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ в йонах Eu^{3+} . Спектри зміщено вздовж вертикалі для спрощення аналізу.

Fig. 3. (a) Photoluminescence spectra of 0.1% Eu^{3+} -doped polycrystalline samples: CaMoO_4 (1), $\text{Ca}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{MoO}_4$ (2), $\text{Ca}_{0,1}\text{Bi}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_4$ (3), $\text{Bi}_{0,93}\text{V}_{0,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_4$ (4), BiVO_4 (5), and $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$ (6), recorded at $\lambda_{\text{exc}} = 473$ nm and $T = 300$ K; (b) detailed view of the spectral region corresponding to the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ transitions in Eu^{3+} ions. Spectra are vertically offset for clarity.

Наявність дуже низької інтенсивності смуги переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (при 579 нм) у спектрах люмінесценції $\text{Bi}_{0,93}\text{V}_{0,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_4$ та $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$ вказує на те, що йони Європію займають позицію, для якої відсутня така операція симетрії як інверсія. (Зауважимо, що відсутність цієї смуги достеменно не оз-

начає, що кристалічна позиція є центросиметричною.)

Інтенсивність смуг люмінесценції, пов'язаної з магнітно-дипольним переходом ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ слабо залежить від симетрії оточення рідкісноземельного катіона. В наведених на рис. 3 спектрах в області 580–600 нм

спостерігають від 3 до 5 смуг малої інтенсивності (показано стрілками на рис. 2а), які сильно перекриваються. Відомо, що максимальна кількість смуг цього переходу, які теоретично може давати один центр люмінесценції Eu^{3+} , дорівнює трьом. Наявність більшої кількості смуг цього переходу можна пояснити входженням Eu^{3+} в кристалографічно різні катіонні позиції. Також можливий варіант пояснення впливає з того, що зразки є полікристалами з розмірами зерен мікро- або нанорозмірів і, відповідно, зростає роль центрів люмінесценції на поверхні кристалітів, які мають дещо іншу енергетичну систему, ніж центри всередині кристаліту.

Як видно із рис. 3б, перехід від молібдатів до ванадатів призводить до певного зміщення смуг переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ в довгохвильову область спектру. Пояснення цього ефекту на сьогодні відсутнє і потребує подальших досліджень.

Таким чином, для низки гетеровалентнозаміщених представників родини шееліту можна виділити такі спільні риси у спектральних характеристиках легованих європієм(III) каркасах:

червона люмінесценція усіх досліджених матриць, ізоструктурних до шееліту, зумовлена переважаючим випромінюванням в області 610–620 нм, що відповідає електронному переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$;

координаційне оточення центрів світіння є значно більш деформованим, ніж це можна очікувати для тетрагональної фази шееліту навіть у моноклінному наближенні.

Розглянемо детальніше особливості отриманих спектрів фотолюмінесценції зі структурного аспекту, а саме зміну коефіцієнта асиметрії при переході між системами. Цей коефіцієнт було розраховано за

співвідношенням $R = I({}^7\text{F}_2)/I({}^7\text{F}_1)$, де $I({}^7\text{F}_1)$ та $I({}^7\text{F}_2)$. Це інтегральні інтенсивності люмінесценції в діапазонах 580–600 нм та 600–635 нм відповідно. Одержані значення наведено в таблиці 2. На основі наведених даних можна стверджувати про складну залежність між параметрами S та R із таблиці 2 для всіх досліджених систем. Так, у ряду $\text{Bi}_{0,98}\text{V}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_4$, BiVO_4 та $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$ збільшується параметр S(TDD-8) для поліедра BiO_8 і паралельно з цим збільшується значення R. Зважаючи на те, що йони Eu^{3+} повинні займати саме позиції катіонів Бісмуту (при співставленні числових значень йонного радіусу та однакового заряду) така кореляція між S(TDD-8) та R є зрозумілою. Однак при переході від $\text{Bi}_{0,98}\text{V}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_4$ до $\text{Ca}_{0,1}\text{Bi}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_4$ бачимо зменшення параметра S(TDD-8) для CaO_8 при збільшенні R. Ще складнішою ситуація є для CaMoO_4 та $\text{Ca}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{MoO}_4$, коли за близьких значень S відбувається різке зростання R. Можна припустити, що гетеровалентне заміщення Ca^{2+} на Eu^{3+} провокує утворення вакансій в найближчих позиціях катіонів. Оскільки концентрація домішки Eu^{3+} всього 0,1 мол. %, то й кількість вакансій є невеликою.

Якщо аналізувати зміни в поліедрах Mo/VO_4 , то тут ситуація дещо протилежна випадку поліедрів $(\text{Bi}/\text{Ca})\text{O}_8$. Так, для систем із бісмутом, за винятком $\text{Ca}_{0,1}\text{Bi}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_4$, зменшення S(T-4) супроводжується збільшенням R. Для CaMoO_4 та $\text{Ca}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{MoO}_4$ зростання S(T-4) призводить до збільшення R.

ВИСНОВОК. Таким чином, легування бісмутом або рідкісноземельними катіонами та ванадієм(V) є одним із ключових способів зміни не тільки локальної структури каркасу шееліту, а й фактором впли-

ву на люмінесцентні властивості оксидних люмінофорів. При цьому особливого значення набувають локальні зміни не тільки в першій координаційній сфері люмінесцентного йона, але й у другій, яка включає змішані тетраедричні аніони $(\text{Mo}/\text{V})\text{O}_4$. Ця закономірність може бути основою контрольованого впливу на співвідношення інтенсивності ліній люмінесценції (координат кольору) та на підвищення ефективності свічення оксидних кристалофосфорів.



Роботу виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України (грант 24БФ051-03).

CRYSTAL CHEMICAL DESIGN OF ACTIVATED EUROPIUM(III) PHOSPHORS WITH SCHEELITE STRUCTURE.

*K.V. Terebilenko¹, M.S. Slobodyanik¹,
V.P. Chornii^{1,2}, V.V. Boyko², S.G. Nedilko¹*

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64/13 Volodymyrska Str., 01601 Kyiv, Ukraine;

²National University of Life and Environmental
Sciences of Ukraine,

15 Heroiv Oborony Str., 03041 Kyiv, Ukraine

*e-mail: kterebilenko@gmail.com

For the first time, the relationship between the features of the crystal structure and the luminescent properties of a series of molybdates, vanadates, and mixed vanadate-molybdates with a scheelite structure has been systematically analyzed. Using the solid-state reaction method, CaMoO_4 , $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$, and BiVO_4 , as well as solid solutions $\text{K}_{0.45}\text{Bi}_{0.55}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$, $\text{Ca}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_4$, $\text{Bi}_{0.98}\text{V}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_4$ doped with 0.1 mol% Eu^{3+} , have been synthesized. The

degree of distortion of the coordination environment of molybdate, vanadate, and mixed vanadate-molybdate tetrahedra in the investigated structures was calculated based on X-ray diffraction data using the Shape 2.0 software via the continuous shape measure method. Analysis of luminescence spectra reveals that the transition from molybdates to vanadates leads to a noticeable red shift of the $5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition bands in to the longer-wave length region of the spectrum. For a series of substituted members of the scheelite family, the following common features in the spectral characteristics of europium(III)-doped frameworks can be identified: 1) the red luminescence of all studied scheelite-structured matrices is characterized by predominant emission in the 610–620 nm region, corresponding to the electronic $5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition; 2) the coordination environment of the luminescent centers is significantly more distorted than expected for the tetragonal phase of scheelite, even under monoclinic distortion. It was demonstrated that aliovalent substitution within the anionic and cationic sublattices is one of the key approaches to modifying not only the local structure of the scheelite framework but also a factor in influencing the luminescent properties of oxide phosphors. Particular importance is attributed to local changes not only in the first coordination sphere of the luminescent ion but also in the second sphere, which includes mixed tetrahedral anions $(\text{Mo}/\text{V})\text{O}_4$. This regularity can serve as the basis for the controlled tuning of luminescence line intensity ratios (color coordinates) and for enhancing the emission efficiency of oxide crystal phosphors.

Keywords: scheelite, europium, molybdate, luminescence, solid-state reaction.

ЛІТЕРАТУРА

- Paikaray R., Badapanda T., Mohapatra H., Richhariya T., & Tripathy S. N. Investigations of structural, photoluminescence, colorimetric, lifetime, and luminous efficiency of Tb³⁺ and Sm³⁺ co-doped Calcium Tungstate for WLEDs. *Mater. Today Commun.* 2024. **40**. P. 109296. DOI:10.1016/j.mtcomm.2024.109296
- Sharma P., Madda J.P., & Vaidyanathan S. Narrow-band dazzling red-emitting (LiCaLa(MoO₄)₃:Eu³⁺) phosphor with scheelite structure for hybrid white LED and LiCaLa(MoO₄)₃:Sm³⁺, Eu³⁺-based deep-red LEDs for plant growth applications. *Dalton Trans.* 2023. **52**(41). P. 15043–15056. DOI:10.1039/D3DT02716C
- Ayachi F., Saidi K., & Dammak M. Exploring luminescence quenching mechanisms and temperature sensing capabilities of LiSrYW₃O₁₂:Sm³⁺ phosphors. *Mater. Adv.* 2024. **5**(15). P. 6162–6169. DOI:10.1039/D4MA00276H
- Wu K., Xi Z., & Li Z. Structure, morphology and upconversion luminescence properties of Yb³⁺/Er³⁺ Co-doped NaY(WO₄)₂ phosphors. *Ferroelectrics.* 2022. **598**(1). P. 96–108. DOI:10.1080/00150193.2022.2102826
- Shi W., Chen J., Kong J., Ma Z., Gao J., Guo J., Yu R. A novel highly thermal-stable red-emitting CaGdSbWO₈:Eu³⁺ phosphor with scheelite structure for high CRI w-LEDs, security ink, and latent finger print. *J. Alloys Compd.* 2022. **914**. P. 165134. DOI:10.1016/j.jallcom.2022.165134
- Wang S., Xu Y., Chen T., Jiang W., Liu J., Zhang X., ... & Wang L. Bi³⁺-induced broad NUV-excitation band in Eu³⁺-doped red phosphor with scheelite-related structure. *J. Lumin.* 2020. **221**. P. 117019. DOI:10.1016/j.jlumin.2019.117019
- Singh K., Pradhan P., Priya S., Mund S. & Vaidyanathan S. Recent progress in Trivalent Europium (Eu³⁺) based Inorganic phosphors for solid-state lightings—An Overview. *Dalton Trans.* 2023. **52**. P. 13027–13057. DOI:10.1039/D3DT00303E
- Wang D., Guan X., & Li G. A novel scheelite-type LiCaGd(WO₄)₃:Eu³⁺ red phosphors with prominent thermal stability and high quantum efficiency. *Int. J. Appl. Ceram.* 2023. **20**(5). P. 3171–3182. DOI: 10.1111/ijac.14452
- Теребіленко К., Неділько С., Петренко О., Слободяник М., Чорній В. Синтез та люмінесцентні властивості твердих розчинів K_{0,5x}Bi_{1-0,5x}(Mo_xV_{1-x})O₄. *Український хімічний журнал.* 2020. **86**(11). С. 3–12. [in Ukrainian] DOI:10.33609/2708-129X.86.11.2020.3-12
- Li S., Bychkov K. L., Butenko D.S., Terebilenko K.V., Zhu Y., Han W., Klyui N.I. Scheelite-related M^{II}Bi_xV_{1-x}Mo_xO₄ (M^{II}—Ca, Sr) solid solution-based photo anodes for enhanced photoelectrochemical water oxidation. *Dalton Trans.* 2020. **49**(7): P. 2345–2355. DOI:10.1039/C9DT04417E
- Terebilenko K.V., Bychkov K.L., Baumer V.N., Slobodyanik N.S., Pavliuk M.V., Thapper A., Strelchuk V.V. Structural transformation of Bi_{1-x/3}V_{1-x}Mo_xO₄ solid solutions for light-driven water oxidation. *Dalton Trans.* 2016. **45**(9). P. 3895–3904. DOI:10.1039/C5DT04829J
- Llunell M., Casanova D., Cirera J., Alemany P. & Alvarez S. SHAPE, version 2.1. Universitat de Barcelona, Barcelona. Spain. 2013. P. 2103
- Alvarez S. Continuous Shape Measures Study of the Coordination Spheres of Actinide Complexes—Part 1: Low Coordination Numbers. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2021. **35**. P. 3632–3647. DOI:10.1002/ejic.202100500
- Mahlik S., Behrendt M., Grinberg M., Caval-

- li E., & Bettinelli M. High pressure luminescence spectra of $\text{CaMoO}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Tb}$). *J. Condens. Matter Phys.* 2013. **25**(10). P. 105502. DOI:10.1088/0953-8984/25/10/105502
15. Jørgensen C. K., & Judd, B. R. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. *Mol. Phys.*, 1964. **8**(3). P. 281–290. DOI: 10.1080/00268976400100321
- REFERENCES
- Paikaray R., Badapanda T., Mohapatra H., Richhariya T., & Tripathy S. N. Investigations of structural, photoluminescence, colorimetric, lifetime, and luminous efficiency of Tb^{3+} and Sm^{3+} co-doped Calcium Tungstate for WLEDs. *Mater. Today Commun.* 2024. **40**: 109296. DOI:10.1016/j.mtcomm.2024.109296
 - Sharma P., Madda J.P., & Vaidyanathan S. Narrow-band dazzling red-emitting ($\text{LiCaLa}(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$) phosphor with scheelite structure for hybrid white LED and $\text{LiCaLa}(\text{MoO}_4)_3:\text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ -based deep-red LEDs for plant growth applications. *Dalton Trans.* 2023. **52**(41): 15043–15056. DOI: 10.1039/D3DT02716C
 - Ayachi F., Saidi K., & Dammak M. Exploring luminescence quenching mechanisms and temperature sensing capabilities of $\text{LiSrYW}_3\text{O}_{12}:\text{Sm}^{3+}$ phosphors. *Mater. Adv.* 2024. **5**(15): 6162–6169. DOI: 10.1039/D4MA00276H
 - Wu K., Xi Z., & Li Z. Structure, morphology and upconversion luminescence properties of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ Co-doped $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ phosphors. *Ferroelectrics.* 2022. **598**(1): 96–108. DOI:10.1080/00150193.2022.2102826
 - Shi W., Chen J., Kong J., Ma Z., Gao J., Guo J., Yu R. A novel highly thermal-stable red-emitting $\text{CaGdSbWO}_8:\text{Eu}^{3+}$ phosphor with scheelite structure for high CRI w-LEDs, security ink, and latent finger print. *J. Alloys Compd.* 2022. **914**: 165134. doi:10.1016/j.jallcom.2022.165134
 - Wang S., Xu Y., Chen T., Jiang W., Liu J., Zhang X., ... & Wang L. Bi^{3+} -induced broad NUV-excitation band in Eu^{3+} -doped red phosphor with scheelite-related structure. *J. Lumin.* 2020. **221**: 117019. DOI:10.1016/j.jlumin.2019.117019
 - Singh K., Pradhan P., Priya S., Mund S. & Vaidyanathan S. Recent progress in Trivalent Europium (Eu^{3+}) based Inorganic phosphors for solid-state lightings—An Overview. *Dalton Trans.* 2023. **52**: 13027–13057. DOI: 10.1039/D3DT00303E
 - Wang D., Guan X., & Li G. A novel scheelite-type $\text{LiCaGd}(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ red phosphors with prominent thermal stability and high quantum efficiency. *Int. J. Appl. Ceram.* 2023. **20**(5): 3171–3182. Doi: 10.1111/ijac.14452
 - Terebilenko K., Nedilko S., Petrenko O., Sloboodyanik M., & Chornii V. Synthesis and luminescence properties of $\text{K}_{0.5x}\text{Bi}_{1-0.5x}(\text{Mo}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_4$. *Ukrainian Chemical Journal.* 2020. **86**(11): 3–12. [in Ukrainian] DOI:10.33609/2708-129X.86.11.2020.3-12
 - Li S., Bychkov K. L., Butenko D.S., Terebilenko K.V., Zhu Y., Han W., Klyui N.I. Scheelite-related $\text{M}^{\text{II}}\text{Bi}_x\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$) solid solution-based photo anodes for enhanced photoelectrochemical water oxidation. *Dalton Trans.* 2020. **49**(7): 2345–2355. DOI: 10.1039/C9DT04417E
 - Terebilenko K.V., Bychkov K.L., Baumer V.N., Sloboodyanik N.S., Pavliuk M.V., Thapper A., Strelchuk V.V. Structural transformation of $\text{Bi}_{1-x/3}\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ solid solutions for light-driven water oxidation. *Dalton Trans.* 2016. **45**(9): 3895–3904. DOI:10.1039/C5DT04829J
 - Llunell M., Casanova D., Cirera J., Alemany P.

- & Alvarez S. SHAPE, version 2.1. Universitat de Barcelona, Barcelona. Spain. 2013: 2103.
13. Alvarez S. Continuous Shape Measures Study of the Coordination Spheres of Actinide Complexes—Part 1: LowCoordinationNumbers. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2021. **35**: 3632–3647. DOI:10.1002/ejic.202100500
14. Mahlik S., Behrendt M., Grinberg M., Cavalli E., & Bettinelli M. High pressure luminescence spectra of $\text{CaMoO}_4:\text{Ln}^{3+}$ (Ln=Pr, Tb). *J. Condens. Matter Phys.* 2013. **25**(10): 105502. DOI:10.1088/0953-8984/25/10/105502
15. Jørgensen C. K., & Judd, B. R. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. *Mol. Phys.*, 1964. **8**(3): 281–290. DOI: 10.1080/00268976400100321

Стаття надійшла 10.06.2024.

СПІВІСНУВАННЯ ЦЕРІЮ(III)/(IV) В ФОСФАТНИХ ТА МОЛІБДАТНИХ РОЗПЛАВАХ

В. О. Зозуля¹, М. С. Слободяник¹, Т. І. Уцянівська², К. В. Тереміленко^{1*}

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601, Україна;

²Національний університет біоресурсів і природокористування України,
вул. Героїв Оборони, 15, Київ 03041, Україна

*e-mail: ktrebilenko@gmail.com

Вперше систематично проаналізовано можливості контрольованого впливу на валентний стан церію в фосфатних та молібдатних розплавах. Методом кристалізації з розчинів у розплаві отримано низку молібдатів зі структурою шееліту $M^I Ce(MoO_4)_2$ (M^I – Li, Na, K, Cs) та встановлено області кристалізації $Na_3 Ce(PO_4)_2$. Вперше встановлено роль кислотності молібдатних, фосфатно-молібдатних та фторидно-фосфатних розплавів на стійкість сполук церію за різних ступенів окиснення: у більш кислих розплавах, що відповідають солям $M^I_2 Mo_3 O_{10}$ та $M^I_2 Mo_2 O_7$ (M^I = Li, Na, K, Cs), за низьких співвідношень $M/Mo = 0,5-0,8$, спостерігаємо стабілізацію нижчого ступеня окиснення церію (III). І навпаки, при збільшенні вмісту лужного елемента у розплавлених солях відбувається формування фази з високим ступенем окиснення церію у вигляді CeO_2 . Встановлену закономірність можна використати для одержання більшого кола неорганічних сполук на основі церію (III).

Ключові слова: шееліт, церій, молібдат, фосфат, сольовий розплав.

Постійна потреба у вдосконаленні існуючих функціональних матеріалів стимулює пошук нових сполук перехідних та рідкоземельних елементів із низкою необхідних фізико-хімічних характеристик [1]. Серед розмаїття нових матеріалів на основі складнооксидних сполук особливим потенціалом володіють молібдати, фосфати, ванадати та вольфраматні, що кристалізуються з формуванням споріднених каркасних мотивів. На жаль, широке впровадження

таких матеріалів у сучасні технології уповільнюється відсутністю загальних підходів до модифікування структури, морфології, поверхні, розміру зерна, концентрації домішок та керованого впливу на функціональні властивості.

Як номінально чисті, так і леговані рідкоземельними елементами кристали подвійних молібдатів із загальною хімічною формулою $Na^+ R^{3+}(MoO_4)_2$ (де R^{3+} – рідкоземельні елементи або Bi^{3+}) є оптичними

матеріалами, які належать до сімейства кристалів зі структурою типу шееліту [2–3]. Їхнє застосування як люмінофорів, лазерних середовищ і сцинтиляторів зумовлено високою ефективністю перетворення випромінювання, викликаного розупорядкуванням додекаедричних вузлів у результаті статистичного розподілу Na^+ і R^{3+} за цими позиціями [4]. Згідно з літературними даними, основними рідкоземельними елементами, які розглядають як легуючі домішки подвійних молібдатів, є Nd^{3+} , Ce^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} та Yb^{3+} [5]. Структура таких молібдатів тісно пов'язана зі структурою шееліту з випадковим або упорядкованим розподілом металічних катіонів у положенні RO_8 . Деякі з них описано в ідеалізованій тетрагональній структурі як $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$, каркас якого відносять до просторової групи $I4_1/a$ [6]. Попереднє рентгеноструктурне дослідження монокристалів показало, що симетрія сполук $\text{M}^1\text{R}(\text{MoO}_4)_2$ залежить від співвідношення M^1/R , температури та процедури синтезу [5].

Серед подвійних молібдатів лантаноїдів сполуки церію(III) $\text{M}^1\text{Ce}(\text{MoO}_4)_2$ на сьогодні все ж залишаються мало вивченими у зв'язку зі складністю їхнього одержання. Однією з основних причин такої прогалини у хімії складнооксидних сполук є надзвичайно висока інертність вихідної речовини церій(IV) оксиду та схильністю церію до окисно-відновних перетворень із формуванням CeO_2 як домішки. Так, для одержання чистого молібдату $\text{Ce}(\text{OH})_2(\text{HMoO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ з іонообмінними властивостями щодо торію, лужних та лужно-земельних катіонів використовували розчин із високою кислотністю $\text{pH} = 0,15\text{--}0,80$ [7], а для вирощування кристалів шеелітоподібного $\text{NaCe}(\text{MoO}_4)_2$

проводили гідротермальний синтез за присутності органічних поверхнево-активних речовин [8].

Отже, зважаючи на високу термічну і хімічну стійкість та перспективність каркасів на основі молібдатів церію зі структурою шееліту як матриць для люмінесцентних матеріалів, необхідним є пошук уніфікованого методу для одержання сполук $\text{Ce}(\text{III})$ у вигляді монокристалів та мікро/нанопорошків без домішок церій(IV) оксиду. Для цього необхідно не тільки оптимізувати склад вихідних речовин, умов проведення синтезу, а й встановити основні закономірності формування областей стабільності подвійних молібдатів церію(III) у вигляді монокристалів, керамік та нанопорошків.

Зазначену роботу присвячено взаємодії йонів церію(III) – церію(IV) у бінарних розчинах-розплавах, що містять фосфати та молібдати. Встановлено концентраційні та температурні умови одержання низки подвійних молібдатів $\text{M}^1\text{Ce}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{M}^1 = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) зі структурою шееліту та фосфатів $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$, $\text{NaCe}_2(\text{PO}_4)_3$ й $\text{KCe}_2(\text{PO}_4)_3$ з каркасною будовою. На основі ІЧ-спектроскопії та рентгенофазового аналізу встановлено особливості їхньої будови та спектральні характеристики.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Монокристали молібдатів церію отримували у сольових розплавах системи складу $\text{M}^1 - \text{Ce} - \text{Mo} - \text{O}$, де $\text{M}^1 = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$. Як вихідні речовини використовували: MoO_3 (ч. д. а.), CeF_3 (х. ч.), K_2MoO_4 (х. ч.), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.), Cs_2CO_3 (х. ч.), Li_2CO_3 (х. ч.). Ці речовини зважували відповідно до розрахованого співвідношення M^1/Mo . Вихідні шихти зі співвідношенням $\text{M}^1/\text{Mo} = 0,50$ до

1,30 готували шляхом змішування розрахованих кількостей молібдатів (K_2MoO_4 або $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$) з MoO_3 для $M^I = K, Na$ та карбонатів (Cs_2CO_3 або Li_2CO_3) з MoO_3 для $M^I = Li, Cs$.

Шихту на основі $M^I_2MoO_4$ (або $M^I_2CO_3$, де $M^I = Cs$ або Li) та MoO_3 ретельно перетирали, використовуючи агатову ступку. Одержану суміш поміщали у платиновий тигель та нагрівали з використанням шахтної печі з автоматичним регулюванням температури з наступними циклами нагрівання/охолодження: 1) температуру підвищували від кімнатної температури до $950-1000\text{ }^\circ\text{C}$ зі швидкістю $500\text{ }^\circ\text{C}/\text{год}$, щоб розплавити попередню суміш, та витримували в ізотермічних умовах $30-60$ хвилин. При цьому можна спостерігати отримання гомогенних розплавів; 2) вносили 7% мас. CeF_3 до розплаву при постійному перемішуванні; 3) суміш знову витримують за $1000\text{ }^\circ\text{C}$ протягом однієї години для гомогенізації розплаву; 4) одержаний розплав повільно охолоджували від $1000\text{ }^\circ\text{C}$ до $550\text{ }^\circ\text{C}$ зі швидкістю $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{год}$ до початку утворення кристалів; 5) твердий розчин охолоджували до кімнатної температури. Задану температуру підтримували з точністю до $\pm 10\text{ }^\circ\text{C}$. Після завершення кристалізації розплави декантували з утворених кристалів та відмивали останні від залишків розплаву гарячою водою.

Монокристали фосфатів церію отримували у сольових розплавах системи складу: $M^I - Ce - P - O$, де $M^I = Na, K, Cs$. Як вихідні речовини використовували: NaH_2PO_4 (х. ч.), KH_2PO_4 (х. ч.), Na_2CO_3 (х. ч.), K_2CO_3 (х. ч.), H_3PO_4 (85%, х. ч.), CeF_3 (х. ч.), CsH_2PO_4 (х. ч.). Співвідношення у розплавах задавали в межах $M^I/P = 0,80-1,50$; $Ce/P = 0,05-0,08$. Тех-

нологію дослідження кристалоутворення вивчали за наведеною вище схемою.

Отримані сполуки досліджували за допомогою наступних фізико-хімічних методів:

1. Чистоту зразків підтверджено ІЧ-спектроскопією. ІЧ-спектри сполук записано на спектрометрі Perkin-Elmer-Spectrum для запресованого в диски KBr полікристалічного зразка.

2. Фазовий склад досліджено порошковою рентгенограмою (дифрактометр Shimadzu XRD-6000, CuK_α з діапазоном $\lambda = 1,54184\text{ \AA}$, $2\theta = 5-90^\circ$), який працює за формулюванням Брегга – Брентано ($\theta/2\theta$).

При зростанні співвідношення M^I/Mo (де $M^I = Li, Na, K, Cs$) у розплаві розчинність фториду церію(III) знижується, тому було обрано 7% мас як оптимальний вміст у кожному з розглянутих розплавів.

Для встановлення особливостей формування подвійних молібдатів лужного металу (Li, Na, K, Cs) та церію(III) детальні дослідження проводили для таких співвідношень: $M^I/Mo = 0,5, 0,7, 0,8, 1,0, 1,2, 1,3$ (Таблиця 1).

У випадку системи з $Li - Ce - Mo - O$ та $Na - Ce - Mo - O$ область кристалізації подвійного молібдату відповідає співвідношенню: $Li/Mo = 0,5-1,2$, а у $Na/Mo = 0,5-1,0$. Таким чином, за вказаних співвідношень основною фазою є $LiCe(MoO_4)_2$ (пр. гр. $I4_1/a$) або $NaCe(MoO_4)_2$ (пр. гр. $I4_1/a$).

При переході до системи $K - Ce - Mo - O$ ситуація є дещо іншою. За низьких співвідношень K/Mo подвійний молібдат утворюється з домішкою кристалічного $K_2Mo_2O_7$, а чистий продукт утворюється у вузькому інтервалі $K/Mo = 0,7-0,8$ і вже за співвідношення $K/Mo = 1$ знову утворюється CeO_2 .

Таблиця 1.

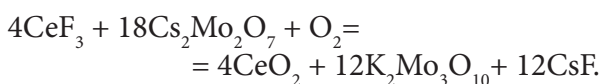
Склад кристалічних фаз та вихідних розчинів – розплавів систем $M^I - Ce - Mo - O$ (де $M^I - Li, Na, K, Cs$)

Table 1.

Crystalline phases composition obtained from molten systems $M^I - Ce - Mo - O$ ($M^I - Li, Na, K, Cs$).

M^I / Mo у розплаві	Отримані фази			
	$M^I = Li$	$M^I = Na$	$M^I = K$	$M^I = Cs$
0,5	$LiCe(MoO_4)_2$	$NaCe(MoO_4)_2$	$KCe(MoO_4)_2 + K_2Mo_2O_7$	$CsCe(MoO_4)_2 + CeO_2$
0,7	$LiCe(MoO_4)_2$	$NaCe(MoO_4)_2$	$KCe(MoO_4)_2$	$Cs_2Mo_3O_{10} + CeO_2$
0,8	$LiCe(MoO_4)_2$	$NaCe(MoO_4)_2$	$KCe(MoO_4)_2$	$Cs_2Mo_3O_{10} + CeO_2$
1,0	$LiCe(MoO_4)_2$	$NaCe(MoO_4)_2$	CeO_2	$Cs_2Mo_3O_{12} + CeO_2$
1,2	$LiCe(MoO_4)_2$	$NaCe(MoO_4)_2 + CeO_2$	CeO_2	$Cs_2Mo_3O_{12} + CeO_2$
1,3	$LiCe(MoO_4)_2 + CeO_2$	CeO_2	CeO_2	$Cs_2Mo_3O_{12} + CeO_2$

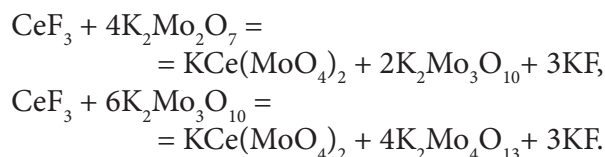
Аналогічну закономірність помічено для розплавів $Cs - Ce - Mo - O$, для якої отримати чистий подвійний молібдат не вдалося, оскільки область кристалізації $CsCe(MoO_4)_2$ вузька (за співвідношення $Cs/Mo = 0,5$ отримуємо $CsCe(MoO_4)_2$ та CeO_2 , а вже вище цього співвідношення утворюється $Cs_2Mo_3O_{10}$ та CeO_2). Отримані закономірності описано такою схемою взаємодії:



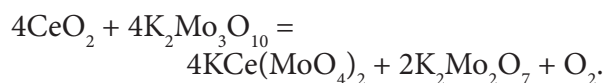
Отримані кристалічні фази ідентифіковано ІЧ-спектроскопією та рентгенографією порошку (рис.1). Смуги в області $700-935\text{ см}^{-1}$ (рис. 1a) віднесено до коливань MoO_4^{2-} , а симетричні та асиметричні коливання групи MoO_3 виділено для літійової сполуки при 428 см^{-1} , натрій-вмісної сполуки при 403 см^{-1} , а для калійвмісної – 419 см^{-1} . Для подвійного молібдату калію-церію(III) структуру було встановлено

нами методом рентгеноструктурного аналізу монокристалів [9].

Для систем $K - Ce - Mo - O$ формування подвійного молібдату може бути представлено схемою взаємодії:



При цьому було встановлено, що при використанні як джерела CeO_2 у розплавах $K/Mo = 0,5-0,8$, рівновага взаємодії зсувається в сторону виділення подвійного молібдату церію(III):



Одержаний подвійний молібдат містить домішку CeO_2 , що, вочевидь, пов'язано з високою термічною і термодинамічною стабільністю кубічної модифікації церій (IV) оксиду.

Кількісне перетворення сполуки церію (IV) на (III) спостерігаємо тільки у випадку співвідношень, представлених у таблиці 1. При зростанні цих співвідношень рівно-

вага у розплаві зміщується в бік окисного перетворення сполук церію (III):

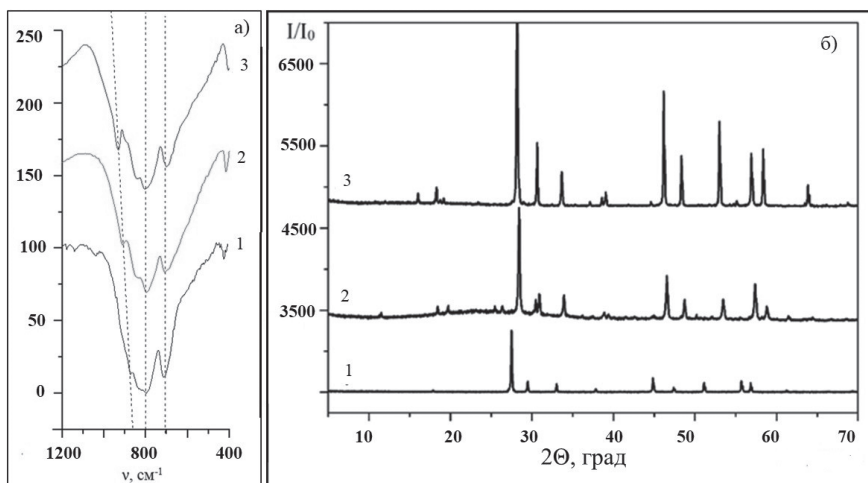
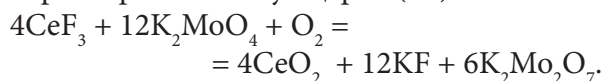


Рис. 1. ІЧ-спектри (а) та рентенограми $\text{M}^1\text{Ce}(\text{MoO}_4)_2$, де $\text{M}^1 = \text{Li}$ (крива 1), Na (крива 2) та K (крива 3)

Fig. 1. FTIR spectra (a) and X-Ray powder patterns (b) of $\text{M}^1\text{Ce}(\text{MoO}_4)_2$, where $\text{M}^1 = \text{Li}$ (curve 1), Na (curve 2) та K (curve 3).

Серед усіх фосфатів лантанідів досить складним завданням є одержання подвійних фосфатів церію(III). Така особливість пов'язується з високою термодинамічною та кінетичною стійкістю оксиду CeO_2 . Для оптимізації умов одержання фосфату $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ нами обрано солі NaF , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ та Na_2MoO_4 як додаткові компоненти у реакції кристалізації подвійних фосфатів як найбільш реакційно здатного реагенту CeF_3 .

Для дослідження взаємодії у розплавах, що містять йони церію(III), було обрано сольові системи на основі фосфатів, фторидів та молібдатів. У випадку ортофосфатів церію(III), одержаних з розплавів $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$, кристалізація відбувається з переважним формуванням CePO_4 за початкових співвідношень $\text{Na}/\text{P} > 1$. При цьому склад продукту

не змінюється у досить широкому інтервалі співвідношень $\text{Na}/\text{P} > 1,0-1,8$. Така закономірність зумовлена тим, що відповідні фосфатні розплави містять переважно метафосфатні цикли та розгалужені ланцюги, а катіони натрію та церію слугують компенсаторами заряду. У випадку охолодження таких розплавів відбувається перегрупування відповідних фрагментів таким чином, що кисневі поліедри церію(III) швидше конденсуються між собою, ніж з аніонними групами PO_4^{3-} . Таке припущення підтверджується будовою відповідного ортофосфату церію(III), де катіони Ce знаходяться в додекаедричному оточенні атомів кисню так, що формують тривимірний каркас шляхом поєднання між собою саме поліедрів CeO_8 . На противагу, подвійний

ортофосфат церію-натрію з таких розплавів одержати не можна, оскільки він містить ізольовані групи CeO_7 , кожен з яких оточений фосфатними тетраедрами. Нами встановлено, що оптимальними підходами до керованого синтезу таких острівкових структур є вирощування кристалів із високолуужних розплавів.

З метою оптимізації умов одержання монокристалічного подвійного фосфату $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ за більш м'яких умов та нижчих температур нами обрано дві системи: $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NaF}$ та $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$. Солі NaF та Na_2MoO_4 , які було взято завдяки тому, що їхня присутність у фосфатних розплавах є одним із факторів деполімеризації фосфатних тетраедрів та зниження температури плавлення відповідної шихти завдяки формуванню низькоплавких евтектик.

На першому етапі дослідження для встановлення ролі фторидної компоненти було обрано систему $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NaF}$ зі співвідношенням $\text{Na/P} = 1,0$ (Таблиця 1), а вміст NaF варіювався в межах від 20 до 60 % мол. За високого вмісту натрій-фториду – 60 % мол. – відповідні розплави схильні до моноклінної модифікації CePO_4 , однак вже при досягненні 45–40 % мол. з'являється домішка $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$. За умови вмісту NaF 35 % мол. подвійний фосфат отримано у чистому вигляді. Подальше зниження вмісту натрій-фториду призводить до зменшення його ролі у процесах кристалізації і продукти взаємодії повністю відповідають результатам, одержаним для системи $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$.

Для встановлення ролі лужності комбінованих фосфатно-фторидних розплавів $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NaF}$ досліджено процеси кристалізації за співвідношення $\text{Na/P} = 1,67$, що

відповідає $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7/\text{NaPO}_3 = 1$ (Таблиця 2). Так, за вмісту натрій-фториду від 30 до 60 % мол. спостерігаємо формування винятково $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$. Таким чином, за спонтанного кристалізації з фторидних розплавів вирішальну роль відіграє співвідношення Na/P , а вплив фторидної компоненти набуває структуроутворюючої сили за концентрації NaF від 30 до 60 %.

На противагу зазначеному, у молібдатних розплавах, що містили Na_2MoO_4 , зміна полів кристалізації відбувається більш плавно завдяки можливості варіювати співвідношення Na/P у широких межах. Так, при $\text{Na/P} = 1,83-3,60$ спостерігаємо співкристалізацію $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ й CePO_4 . Однак при досягненні $\text{Na/P} = 4,00$ у складі продуктів присутній тільки чистий подвійний ортофосфат.

Важливо підкреслити, що симетрія фосфатних тетраедрів у подвійному ортофосфаті близька до такої у CePO_4 . Однак кристалічні каркаси цих сполук відрізняються істотно: $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ кристалізується в орторомбічній сингонії, пр. гр. Pbc_21 , $^\circ a = 5,874(1)$, $^\circ b = 13,952(2)$, $^\circ c = 18,470(1)$ Å, $^\circ V = 4090,63(2)$ Å³, структурний тип глазерит, тоді як CePO_4 має моноклінну монацитову структуру. Принциповою відмінністю цих каркасів є спосіб поєднання кисневих поліедрів церію(III). Якщо у випадку монациту тривимірний каркас утворюється за рахунок поєднання CeO_8 спільними ребрами і вершинами, то наявність натрію у структурі призводить до формування шарів, кожен з яких містить ізольовані CeO_8 , що оточено сімома фосфатними групами. Така деполімеризуюча роль катіонів натрію реалізується у розплаві завдяки присутності інертного розчинника.

Таблиця 2.

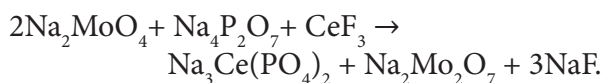
Співвідношення у вихідних розчинах-розплавах систем а) NaF – Na₂O – P₂O₅ та б) NaF – Na₂O – P₂O₅ – MoO₃, що містять 10 % мол. CeF₃ та отриманих кристалічних фаз

Table 2.

Reagents ratios within molten salts a) NaF – Na₂O – P₂O₅ and b) NaF – Na₂O – P₂O₅ – MoO₃, containing 10 % mol. CeF₃ and crystalline phases obtained.

Склад вихідного розплаву, % мол.				Na/P	Кристалічні фази
NaF	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MoO ₃		
а) NaF – Na ₂ O – P ₂ O ₅					
60,0	15,0	15,0	–	1,0	склоутворення
50,0	20,0	20,0	–	1,0	CePO ₄
45,0	22,5	22,5	–	1,0	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂ + CePO ₄
40,0	25,0	25,0	–	1,0	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂ + CePO ₄
35,0	27,5	27,5	–	1,0	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂
30,0	30,0	30,0	–	1,0	CePO ₄
25,0	32,5	32,5	–	1,0	CePO ₄
20,0	35,0	35,0	–	1,0	CePO ₄
45,0	28,1	16,9	–	1,67	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂
30,0	37,5	22,5	–	1,67	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂
18,0	45,0	27,0	–	1,67	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂
б) Na ₂ O – P ₂ O ₅ – MoO ₃					
–	47,3	6,8	36,0	7,00	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂
–	49,5	13,5	27,0	3,67	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂ + CePO ₄
–	51,8	20,3	18,0	2,56	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂ + CePO ₄
–	54,2	27,6	8,2	1,96	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂ + CePO ₄
–	55,0	30,0	5,0	1,83	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂ + CePO ₄
–	50,9	11,9	27,2	4,29	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂
–	51,4	12,9	25,7	4,00	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂
–	52,3	14,5	23,2	3,60	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂ + CePO ₄

Взаємодію в бінарних розплавах за участі фториду та молібдату можна показати таким чином:



У кожному з розглянутих випадків формування каркасу острівкової будови реалізується за рахунок кислотно-основної рівноваги між Na₂MoO₄ й Na₂Mo₂O₇ та Na₄P₂O₇ й NaPO₃ і може бути успішно використано не тільки для зниження температури кристалізації цільової фази, а й для цілеспрямованого моделювання умов

одержання функціональних матеріалів каркасної і острівкової будови. Тобто, так само як і натрій фторид, молібдат чинить деполімеризуючу дію, знижуючи в'язкість відповідного розплаву та температуру плавлення відповідної шихти. Отже, досягається контрольована зміна полів кристалізації та реалізується більш широкий інтервал робочих температур.

ВИСНОВКИ. Таким чином, вперше встановлено роль кислотності молібдатних, фосфатно-молібдатних та фторидно-фосфатних розплавів на стійкість сполук церію у різних ступенях окиснення: у більш кислих розплавах, що відповідають солям

$M^I_2Mo_3O_{10}$ та $M^I_2Mo_2O_7$ ($M^I = Li, Na, K, Cs$) за низьких співвідношень $M/Mo = 0,5-0,8$ спостерігаємо стабілізацію нижчого ступеня окиснення церію(III). І навпаки, за збільшення вмісту лужного елементу у розплавлених солях відбувається формування фази з високим ступенем окиснення церію у вигляді CeO_2 . Встановлену закономірність можна використати для одержання більшого кола неорганічних сполук на основі церію (III).



Роботу виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України (грант 0122U001959).

COEXISTENCE OF CERIUM(III)/(IV) IN PHOSPHATE AND MOLYBDATE MELTS.

**V.O. Zozuliiia¹, M.S. Slobodyanik¹,
T.I. Uschapivska², K.V. Terebilenko^{1*}.**

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64/13 Volodymyrska st., 01601 Kyiv, Ukraine;

² National University of Life and Environmental
Sciences of Ukraine,

15 Heroiv Oborony st., 03041 Kyiv, Ukraine

*e-mail: kterebilenko@gmail.com

For the first time, the possibilities of controlled influence on the valence states of cerium in phosphate and molybdate melts have been systematically analyzed. A series of molybdates with a scheelite structure, $M^I Ce(MoO_4)_2$ ($M^I = Li, Na, K, Cs$), were obtained by crystallization from melt solutions, and the crystallization regions of $Na_3Ce(PO_4)_2$ were established. The role of the acidity of molybdate,

phosphate-molybdate, and fluoride-phosphate melts in the stability of cerium compounds in different oxidation states was determined for the first time. The role of acidity in molybdate, phosphate-molybdate, and fluoride-phosphate melts on the stability of cerium compounds in various oxidation states has been established. In more acidic melts corresponding to the salts $M^I_2Mo_3O_{10}$ and $M^I_2Mo_2O_7$ ($M^I = Li, Na, K, Cs$) with low M/Mo ratios (0.5–0.8), stabilization of the lower oxidation state of cerium (III) is observed. To optimize the conditions for obtaining monocrystalline double phosphate $Na_3Ce(PO_4)_2$ under milder conditions and at lower temperatures, we selected two systems: $Na_2O-P_2O_5-NaF$ and $Na_2O-P_2O_5-MoO_3$. The salts NaF and Na_2MoO_4 were chosen because their presence in phosphate melts is one of the factors that depolymerize phosphate tetrahedra and lower the melting temperature of the corresponding batch due to the formation of low-melting eutectics. Thus, with a sodium fluoride content ranging from 30 to 60 mol.%,

the exclusive formation of $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ is observed. Thus, during spontaneous crystallization from fluoridemelts, the Na/P ratio plays a decisive role, while the influence of the fluoride component becomes structurally formative at NaF concentrations between 30 and 60%. Conversely, with an increase in the content of alkali elements in the molten salts, the formation of a phase with a high oxidation state of cerium in the form of CeO_2 occurs. The established pattern can be used to obtain a broader range of inorganic compounds based on cerium (III).

Keywords: scheelite; cerium; molybdate; phosphate; saltmelt.

ЛІТЕРАТУРА

- Sharma P., Madda J.P., & Vaidyanathan S. Narrow-band dazzling red-emitting $(\text{LiCaLa}(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+})$ phosphor with scheelite structure for hybrid white LED and $\text{LiCaLa}(\text{MoO}_4)_3:\text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ -based deep-red LEDs for plant growth applications. *Dalton Trans.* 2023. **52**(41). P. 15043–15056. doi:10.1039/D3DT02716C
- Wang S., Xu Y., Chen T., Jiang W., Liu J., Zhang X... & Wang L. Bi^{3+} induced broad NUV-excitation band in Eu^{3+} -doped red phosphor with scheelite-related structure. *J. Lumin.* 2020. P. **221**. 117019. doi:10.1016/j.jlumin.2019.117019
- Moura J.V.B., Luz-Lima C., Pinheiro G.S., & Freire P.T.C. Temperature-induced isostructural phase transition on $\text{NaCe}(\text{MoO}_4)_2$ system: A Raman scattering study. *Spectrochimica Acta Part A.* 2019. **208**. P. 229–235. DOI: 10.1016/j.saa.2018.10.017
- Li L., Zhang J., Zi W., Gan S., Ji G., Zou H., & Xu X. Synthesis and luminescent properties of high brightness $\text{MRE}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ (M= Li, Na, K; RE= Gd, Y, Lu) red phosphors for white LEDs. *SolidStateSci.* 2014. **29**. P. 58–65. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2014.01.003
- Wu K., Xi Z., & Li Z. Structure, morphology and up conversion luminescence properties of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ Co-doped $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ phosphors. *Ferroelectrics.* 2022. **598**(1). P. 96–108. doi:10.1080/00150193.2022.2102826
- Zhang L., Meng Q., Sun W. & Lü S. Temperature-sensing characteristics of $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Sm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphors. *Ceram.Int.* 2021. **47**(1). P. 670–676. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.08.175
- Nilchi A., Maalek B., Khanchi A., Maragheh M.G. & Bagheri A. Cerium (IV) molybdate cation exchanger: synthesis, properties and ion separation capabilities. *Radiat. Phys. Chem.* 2006. **75**(2). P. 301–308. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2005.07.003
- Moura J.V.B., Pinheiro G.S., Silveira J.V., Freire P.T.C., Viana B.C. & Luz-Lima C. $\text{NaCe}(\text{MoO}_4)_2$ microcrystals: Hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic performance. *J.Phys.Chem.Solids.* 2017. **11**. P. 258–265. DOI: 10.1016/j.jpics.2017.08.011
- Terebilenko K.V., Bychkov K.L., Klymyshyna K.E., Baumer V.N., Slobodyanik M.S., Khomenko E.V. & Dotsenko V.P. Single crystals of $\text{KRE}(\text{MoO}_4)_2$, (RE-Ce, Pr) obtained from fluorides: scheelite-related structure and luminescence. *CrystalResearchandTechnology.* 2017. **52**(12). P. 1700222. DOI: 10.1002/crat.201700222

REFERENCES

- Sharma P., Madda J.P., & Vaidyanathan S. Narrow-band dazzling red-emitting $(\text{LiCaLa}(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+})$ phosphor with scheelite structure for hybrid white LED and $\text{LiCaLa}(\text{MoO}_4)_3:\text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ -based deep-red LEDs for plant growth applications. *Dalton Trans.* 2023. **52**(41): 15043–15056. doi:10.1039/D3DT02716C
- Wang S., Xu Y., Chen T., Jiang W., Liu J., Zhang X... & Wang L. Bi^{3+} induced broad NUV-excitation band in Eu^{3+} -doped red phosphor with

- scheelite-related structure. *J.Lumin.* 2020. **221**: 117019.
doi:10.1016/j.jlumin.2019.117019
- Moura J.V.B., Luz-Lima C., Pinheiro G.S., & Freire P.T.C. Temperature-induced isostructural phase transition on $\text{NaCe}(\text{MoO}_4)_2$ system: A Raman scattering study. *Spectrochimica Acta Part A*. 2019. **208**: 229–235.
DOI: 10.1016/j.saa.2018.10.017
 - Li L., Zhang J., Zi W., Gan S., Ji G., Zou H., & Xu X. Synthesis and luminescent properties of high brightness $\text{MRE}(\text{MoO}_4)_2$: Eu^{3+} (M= Li, Na, K; RE= Gd, Y, Lu) red phosphors for white LEDs. *SolidStateSci.* 2014. **29**: 58–65.
DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2014.01.003
 - Wu K., Xi Z., & Li Z. Structure, morphology and up conversion luminescence properties of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ Co-doped $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ phosphors. *Ferroelectrics*. 2022. **598**(1): 96–108.
doi:10.1080/00150193.2022.2102826
 - Zhang L., Meng Q., Sun W. & Lü S. Temperature-sensing characteristics of $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$: Sm^{3+} , Tb^{3+} phosphors. *Ceram. Int.* 2021. **47**(1): 670–676. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.08.175
 - Nilchi A., Maalek B., Khanchi A., Maragheh M.G. & Bagheri A. Cerium (IV) molybdate cation exchanger: synthesis, properties and ion separation capabilities. *Radiat. Phys. Chem.* 2006. **75**(2): 301–308.
DOI: 10.1016/j.radphyschem.2005.07.003
 - Moura J.V.B., Pinheiro G.S., Silveira J.V., Freire P.T.C., Viana B.C. & Luz-Lima C. $\text{NaCe}(\text{MoO}_4)_2$ microcrystals: Hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic performance. *J.Phys.Chem.Solids*. 2017. **11**: 258–265.
DOI: 10.1016/j.jpjcs.2017.08.011
 - Terebilenko K.V., Bychkov K.L., Klymyshyna K.E., Baumer V.N., Slobodyanik M.S., Khomenko E.V. & Dotsenko V.P. Single crystals of $\text{KRE}(\text{MoO}_4)_2$, (RE=Ce, Pr) obtained from fluorides: scheelite-related structure and luminescence. *CrystalResearchandTechnology*. 2017. **52**(12): 1700222.
DOI: 10.1002/crat.201700222

Стаття надійшла 21.01.2025.